

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.  $\alpha$ . 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.

$\beta$ . Schwärzt sich der Körper und verwandelt sich endlich in eine mehr oder weniger poröse Kohle, so kann er möglicherweise

wohl zu einem der obengenannten Körpern gehören, oder einen solchen eingemengt enthalten, doch nicht immer, denn die Verkohlung kann wohl auch von einer nicht flüchtigen organischen Säure oder einem organisch-sauren Salz herrühren. — Man muss daher gleichzeitig den Geruch, welchen die verkohlende Substanz während der Verkohlung entwickelt, in Betracht ziehen.

Thierische Stoffe, wie z. B. Eiweiss, Osmazom, Leim, entwickeln den leicht erkennbaren Geruch nach verbranntem Horn; Zucker entwickelt den eigenthümlichen Caramelgeruch; Harzige Körper entwickeln beim Erhitzen Dämpfe von ätherisch-öligem Geruch, welche leicht entzündlich sind, und einmal entzündet von selbst fortbrennen; Weinsteinensäure und weinsteinsaure Salze verkohlen unter Verbreitung eines ganz eigenthümlichen Geruchs, welchen man leicht erkennen kann, wenn man eine Gegenprobe mit etwas wenigem eines weinsteinsauren Salzes anstellt.

Endlich kann man auch in Betracht ziehen, ob der verkohlende Körper stark sauer schmeckt und von welcher Beschaffenheit die Kohle oder Asche ist, welche er hinterlässt.

Die nicht flüchtigen organischen Säuren (Weinsteinsäure, Traubensäure, Citronensäure, Milchsäure, Aepfelsäure) schmecken stark sauer, und hinterlassen eine mehr oder weniger aufgeblähte Kohle, welche, wenn man nur ganz wenig von der Substanz zum Versuche genommen hat und man zuletzt die metallene Unterlage mit Hilfe der darauf gerichteten Löthrohrflamme heftig erhitzt, ohne Rückstand verbrennt. — Die organisch-sauren Salze mit Kali und Natron als Basis hinterlassen eine alkalisch reagirende Asche; die mit einer alkalischen Erde als Basis hinterlassen eine Asche ohne alkalische Reaction, welche aber mit Säuren aufbraust; die mit dem Oxyde eines Schwermetalles als Basis hinterlassen das Metall theils oxydirt, theils reducirt.

#### 4. Die Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure.

Diese Säure übt auf sehr viele von den sogenannten indifferenten organischen Stoffen eine verkohlende Wirkung aus und kann deshalb zur Erkennung derselben im Allgemeinen führen. Man stellt den Versuch so an, dass man ein Körnchen von der fraglichen Substanz, oder, wenn diese flüssig ist, dass man einige Tropfen davon auf eine weisse Porzellanschaale eintrocknen lässt, mit einigen Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure vermischt und die Schaale auf ein Gefäss setzt, worin Wasser siedet. Durch diese Behandlung werden die organischen Säuren nicht geschwärzt oder irgend dunkel gefärbt; wohl aber viele von den indifferenten organischen Stoffe.

5. Die Consistenz, wenn nämlich der fragliche Körper flüssig oder in wenigem Wasser löslich ist; eine zähe schleimige Consistenz, welche sich auch durch Schaumbildung beim Umschütteln und Klebrigkeit zwischen den Fingern auszeichnet, deutet ebenfalls

auf organische Gemengtheile, so wie auch gewisse Eigenthümlichkeiten der Farbe und des Geruchs dasselbe vermuthen lassen.

a. Der zu untersuchende Körper ist flüssig.

Man überzeugt sich zuerst, dass die fragliche Flüssigkeit überhaupt etwas aufgelöst enthält, wofern nicht die Farbe, der Geruch oder die Schwere derselben dieses *a priori* zu erkennen giebt, indem 1—2 Tropfen davon auf dem Platinblech verdunstet werden. Hierbei ist es gut das Platinblech mit den Fingern zu halten, um jedenfalls eine zu starke Erhitzung zu vermeiden, wodurch das Platinblech leicht beschädigt werden könnte, wenn die fragliche Flüssigkeit unvermutheter Weise ein in höherer Temperatur leicht reducirtbares Metallsalz, z. B. Bleizucker, aufgelöst enthält. Hat die Probe einen Rückstand hinterlassen, oder haben sich während der Verdunstung irgend welche saure oder ammoniakalische Dämpfe entwickelt, so schreitet man mit der Untersuchung, wie in § 14 angegeben, weiter fort.

β. Der zu untersuchende Körper ist fest aber in Wasser löslich.

Bei der Prüfung, ob ein Körper in Wasser löslich ist oder nicht, muss man in Betracht ziehen, dass die Körper in dieser Beziehung sich sehr verschieden verhalten und dass manche sehr leicht, andere dagegen sehr wenig löslich sind. Man muss daher gewisse Grenzen, innerhalb welchen ein Körper noch zu den in Wasser löslichen gehörig betrachtet werden kann und somit auch ein Maximum des anzuwendenden Wassers festsetzen. Als solch ein Maximum dürfte aber am zweckmässigsten das 400fache anzunehmen sein und verfährt, wie folgt: Man nimmt von dem zuvor im Achatmörser zum feinsten Pulver zerriebenen Körper, falls nicht etwa schon das äussere Ansehen auf Leichtlöslichkeit in Wasser hinweist, genau 1 Gran ( $\frac{1}{16}$  Gramme oder  $6\frac{1}{4}$  Centigramme) schüttet es in einen kleinen Probirkolben, fügt dazu die 20fache Menge Wasser und erhitzt über der Weingeistlampe unter fortwährender Bewegung bis zum Kochen; findet keine vollständige Auflösung statt, so setzt man successiv mehr Wasser zu, bis es ungefähr 1 Unze beträgt. Ist auch jetzt ungeachtet des durch einige Zeit fortgesetzten Kochens noch keine vollständige Lösung erfolgt, so verfährt man weiter, wie in § 29 angegeben ist. Ist aber früher oder später die vollständige Lösung erfolgt, so verfährt man mit der Lösung weiter wie nachstehend.

Die Lösung selbst wendet man, wenn der Körper in Wasser nicht ganz besonders leicht löslich ist, so concentrirt an, als sie sich gewinnen lässt; ist der Körper in Wasser leicht löslich, so nimmt man zur Bereitung der Lösung, womit man die nachstehende Prüfung ausführen will, das Verhältniss ungefähr von 1 : 10. — Bei Körpern, deren äusseres Ansehen schon die Unlöslichkeit in Wasser beurkunden, ist es natürlicher Weise unnöthig, diese Prüfung hierbei erst anzustellen. Solche Körper sind z. B. die Metalle und die Metalllegirungen, die natürlichen Schwefelmetalle oder sogenannten Kiese, Glanze und Blenden.

## Ermittelung der metallischen Grundlage.

## 1 Prüfung der Farbe.

§ 14. Farblosigkeit entscheidet absolut nur über die Abwesenheit von chromsauren, mangansauren und übermangansauren Salzen; denn alle übrigen gefärbten Körper können auch in farblosem oder fast farblosem Zustande vorkommen.

Färbungen können durch organische oder anorganische Stoffe verursacht sein; die ersteren werden daran erkannt, dass sie durch Chlorwasser verschwinden. Färbungen, welche durch Chlorwasser nicht verschwinden, können verursacht sein:

citrongelb oder orange: a. durch chromsaure Salze — im ersten Falle reagirt die Flüssigkeit alkalisch, im zweiten sauer; in beiden Fällen wird sie durch Erhitzen mit Salzsäure und etwas Alkohol grün; b. durch Uranoxyd — die Flüssigkeit wird durch Erhitzen mit Salzsäure und Alkohol nicht grün;

blassgelb durch Blutlaugensalz; beim Kochen mit Salzsäure sondert sich ein grünlich-blauer Absatz, und es entwickelt sich der Geruch nach Blausäure:

goldgelb durch Eisen oder Gold; im ersten Falle giebt die Flüssigkeit mit Blutlaugensalz einen blauen Niederschlag; im zweiten Falle sondert sich beim Erhitzen mit Keesäure metallisches Gold ab;

rosenroth durch Kobalt oder Mangan; im ersten Falle wird die Boraxperle in der äusseren Flamme blau, im zweiten amethystfarben gefärbt:

grün durch Mangan, Kupfer, Nickel, Chromoxyd, Uran, Eisen, ohne dass jedoch Farblosigkeit oder anderes Gefärbtsein, als Beweis für die Abwesenheit dieser Stoffe gelten könnte. Um indess in einer grün gefärbten Flüssigkeit schnell die Ursache der grünen Farbe zu erkennen, genügt die Prüfung auf trockenem Wege mittelst des Löthrohrs. Man schmilzt auf Platindrath eine Perle von Phosphorsalz, benetzt sie mit der fraglichen Flüssigkeit oder man bringt etwas von der festen Substanz darauf, wenn diese in fester Form vorliegt, und erhitzt sie in der Löthrohrflamme.

Mangan färbt in der äusseren Flamme amethystfarben, in der inneren verschwindet die Farbe;

Kupfer färbt in der äusseren Flamme grün, in der inneren roth.

Nickel färbt in der inneren und äusseren Flamme dunkelgelb; die Farbe verschwindet beim Abkühlen;

Chrom färbt in der inneren und äusseren Flamme grün;

Uran färbt in der äusseren Flamme gelb, in der inneren grün, die Farbe verschwindet nicht beim Abkühlen;

Eisen färbt in der äusseren Flamme dunkelroth, in der inneren grün, nach der Abkühlung ist die Farbe unmerklich.

blau durch Kupfer, Nickel, Eisen; die Individualität des färbenden Stoffes wird wie im Vorhergehenden unterschieden;

braunroth durch Eisen oder Platin — im ersten Falle wird die Flüssigkeit durch Zusatz von Zinnchlorürlösung entfärbt, im zweiten wird sie dadurch noch dunkler.

## 2. Prüfung des Geruchs.

§ 15. Vollkommene Geruchlosigkeit entscheidet absolut nur über die Abwesenheit von freier schwefeliger Säure, freiem Schwefelwasserstoff, freiem Chlor, Jod und Brom; in Bezug auf andere riechende Substanzen, als freies Ammoniak, freie Blausäure, freie Essig-, Salz- und Salpetersäure lässt Geruchlosigkeit nur schliessen, dass diese Stoffe, wenn sie gegenwärtig sind, sich nur in verdünntem Zustande vorfinden. Uebrigens schliessen freie schwefelige Säure, freier Schwefelwasserstoff, freies Chlor und Jod einander gegenseitig aus, d. h. wo der eine Körper ist, kann der andere nicht sein; ferner schliessen freies Chlor, Jod und Brom, sowie Blausäure die Anwesenheit von Silber und von Quecksilberoxydul aus; dann schliessen schwefelige Säure und Schwefelwasserstoff die Anwesenheit von freier Chlor-, Jod- und Bromsäure aus; endlich schliesst Schwefelwasserstoff unbedingt die Anwesenheit von Silber, Blei, Kupfer, Quecksilber, Wismuth und Cadmium aus.

## 3. Prüfung durch blaues Lackmuspapier.

§ 16. a. Unverändertbleiben bedingt die Abwesenheit von freier Säure und von Wismuth, welches Metall nur in einer sauer reagirenden Flüssigkeit vorhanden sein kann.

b. Vorübergehende Röthung verräth freie Kohlensäure, Hydrothionsäure, Blausäure oder auch Essigsäure. Ueber die wahre Ursache kann zum Theil schon der Geruch entscheiden.

c. Bleibende Röthung verräth eine freie Säure oder eine sauer reagirende Metallverbindung, und bedingt die Abwesenheit von freien, kohlen-sauren, geschwefelten und Chloralkalien.

d. Bleichung verräth freies Chlor oder Chlorkali, oder auch Zinnoxidul (Zinnchlorür).\*) Freies Chlor ist am Geruche, Chloralkali an dem beim Zusatze irgend einer Säure schnell hervortretenden Chlorgeruche, Zinnoxidul an der Reaction beim Eintröpfeln von verdünnter Goldlösung (§ 9. 66.) erkennbar. Freies Chlor schliesst übrigens, wie schon erwähnt, die Mit-anwesenheit von schwefeliger Säure, Schwefelwasserstoff, Silber, Quecksilberoxydul, Zinn- und Eisenoxydul aus; Chloralkali schliesst die Mit-anwesenheit derselben Stoffe und ausserdem noch von Blei aus; mit Zinnoxidul können gleichzeitig weder Gold, noch Silber und Quecksilber vorhanden sein.

## 4. Prüfung durch geröthetes Lackmuspapier.

§ 17. a. Keine Veränderung verräth die Abwesenheit von freien, kohlen-sauren und geschwefelten Alkalien, dann von Cyanalkalimetallen und basischen Metallsalzen.

b. Bläuung kann durch vorhandene freie, kohlen-saure, geschwefelte, arsenig- und arsensaure, phosphorsaure und borsaure Alkalien, dann durch Jod- und Cyankalimetalle und durch basische Metallsalze verursacht werden.

\*) Freies Chlor bleicht augenblicklich; Chlorkali erhöht zuerst die blaue Farbe, bleicht dann; Zinnchlorür röthet zuerst und bleicht später.

## 5. Prüfung durch Salzsäure.

§ 18. Die Anwendung der Salzsäure hat zum Zwecke, theils die späterhin mit Schwefelwasserstoff zu behandelnde Flüssigkeit sauer zu machen; theils durch die eigenthümlichen Reactionen, welche sie hervorbringt, die An- oder Abwesenheit des einen oder des andern Stoffes zu erkennen zu geben. Wenn die zu untersuchende Flüssigkeit an und für sich sehr sauer ist, so ist übrigens ein der Prüfung durch Schwefelwasserstoff vorangehendes Ansäuern nicht allein unnöthig, sondern es ist wohl auch nothwendig, einen Theil der vorwaltenden Säure durch Ammoniak abzustumpfen;\*) indess ist es auch in diesem Falle gut, wenn man in einem Probircylinder etwa 20 Tropfen farblose concentrirte Salzsäure bringt und dazu nun tropfenweise bis etwa zum 4fachen Betrage von der zu prüfenden Lösung hinzusetzt, um die Erscheinungen, welche sich dabei, sowohl vor, als während der Erhitzung darbieten, zu beobachten.

Diese Erscheinungen können sein:

a. Aufbrausen und Entwicklung eines geruchlosen Gases: Dieses weist auf die Anwesenheit entweder von kohlensaurem Kali, Natron oder Ammoniak hin. Die Flüssigkeit reagirt in solchem Falle alkalisch und kann nebenbei keine andere Base enthalten, es sei denn eine solche, die entweder in freier Kohlensäure (Kalk, Magnesia) oder in doppelt-kohlensauern Alkalien, besonders Ammoniak (Zink-, Eisen-, Silber- und Kupferoxyd) löslich sind. Dieses letztere giebt sich aber dadurch zu erkennen, dass die ursprüngliche Flüssigkeit schon beim blossen Erwärmen eine Trübung erleidet, indem nämlich die auflösende Kohlensäure und das auflösende kohlen-saure Ammoniak hierbei entweichen.

b. Entwicklung von durch den Geruch erkennbarem Schwefelwasserstoffgase: Dieses verräth die Anwesenheit eines Schwefelalkalimetalles, welches mit dem Chlorwasserstoff sich wechselseitig zerlegt in Chlormetall und Schwefelwasserstoff und schliesst die Anwesenheit aller basischen Substanzen aus, welche mit einem Schwefelalkalimetall nicht gleichzeitig in einer Flüssigkeit vorhanden sein können (Thonerde, Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan, Zink, Cadmium, Wismuth, Blei, Kupfer, Silber).

Ist die Entwicklung von Schwefelwasserstoff begleitet von einem orangen Niederschlage, so ist nebenbei noch Schwefelantimon;

gelben Niederschlag, so ist nebenbei noch Schwefelzinn oder Schwefelarsen;

\*) Wenn bei einem solchen Abstumpfen der stark vorwaltenden Säure lange noch bevor die saure Reaction verschwindet, eine Trübung stattfindet: so deutet dieses auf eine in Wasser unlösliche, durch die vorwaltende Säure in Auflösung erhalten gewesene Verbindung irgend eines Metalloxyds oder einer Erde mit Phosphorsäure, Borsäure, Flusssäure, Oxalsäure, Citron- und Weinsteinsäure, oder auch Arsen- oder arseniger Säure. Man hat in solchem Falle nichts weiter zu thun, als von Neuem soviel Säure zuzusetzen, als erforderlich ist, um den Niederschlag wieder aufzulösen, und dann in der Untersuchung weiter fortzufahren, wie unter 6 angegeben.

weissen Niederschläge, so ist nebenbei noch Schwefel vorhanden.

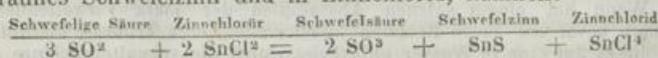
c. Entwicklung von Chlor, welches durch den Geruch wahrnehmbar ist; kann veranlasst werden durch die Gegenwart eines unterchlorigsauren, eines chlor-, jod-, brom- oder salpetersauren Salzes.

Die Auflösung eines unterchlorigsauren Salzes enthält gewöhnlich Ueberschuss an Base (z. B. die sogenannten Chloralkalien), reagirt daher alkalisch und entwickelt beim Zusammenbringen mit einer Säure sogleich Chlor. Ein in die ursprüngliche Flüssigkeit getauchter Streifen blauen Lakmuspapiers wird im ersten Augenblick noch blauer, in Berührung mit der Luft aber allmählig gebleicht.

Die Auflösungen der übrigen von den genannten Salzen können alkalisch, neutral oder auch sauer reagiren und entwickeln meistens erst beim Erwärmen einen deutlich wahrnehmbaren Geruch nach Chlor, indem hierbei die Chlorwasserstoffsäure und die sauerstoffreiche Säure sich wechselseitig zersetzen. Das Lakmuspapier bleibt entweder unverändert, oder es wird bleibend geröthet, oder erst geröthet und dann allmählig gebleicht. — Speciell können die einzelnen Säuren, wie in § 26. u. f. angegeben, unterschieden werden.

d. Entwicklung von schwefeliger Säure, welche an dem Geruche nach brennendem Schwefel erkennbar ist: kann veranlasst werden durch die Gegenwart eines schwefeligen sauren, unterschwefeligen sauren und eines unterschwefeligen sauren Salzes.

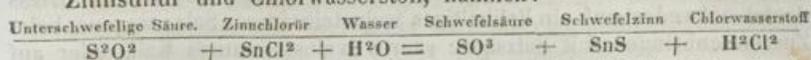
Von den schwefeligen sauren Salzen ( $\text{ROSO}^2$ ) sind nur die, welche Kali, Natron oder Ammoniak als Basis enthalten, in Wasser leicht löslich; die Auflösung reagirt alkalisch, wenn nicht etwa die Säure vorwaltet, was sich jedoch schon durch den Geruch würde erkennen lassen; beim Zusammenbringen mit Chlorwasserstoffsäure entwickelt die Lösung sogleich schwefelige Säure, ohne sich dabei zu trüben. Ist die Menge des möglicherweise vorhandenen schwefeligen sauren Salzes so gering, dass auch nach dem Vermischen mit Salzsäure die schwefelige Säure durch den Geruch nicht deutlich wahrgenommen werden könnte, so fügt man zu der Mischung 1—2 Tropfen Zinnchlorürlösung zu. — Bei Gegenwart von schwefeliger Säure entsteht bald, oder nach kurzer Weile eine braune Färbung und ein ähnlicher Niederschlag (Zinnsulfür) lagert sich ab. Schwefelige Säure und Zinnchlorür verwandeln sich nämlich wechselseitig in Schwefelsäure, braunes Schwefelzinn und in Zinnchlorid, nämlich:



Die unterschwefeligen sauren Salze ( $\text{ROSO}^2$ ) sind meistens alle in Wasser löslich, die Auflösung entwickelt beim Zusammenbringen mit Salzsäure schon in der Kälte, aber nur allmählig, schwefelige Säure unter gleichzeitiger, allmählig sich vermehrender Trübung, indem nämlich die durch die Salz-

säure in Freiheit gesetzte unterschwefelige Säure sich zerlegt in schwefelige Säure und in Schwefel.

Kleine Spuren von unterschwefeliger Säure werden in ähnlicher Weise wie schwefelige Säure durch Zinnchlorür erkannt, indem sich unterschwefelige Säure und Zinnchlorür unter Vermittlung des Wassers wechselseitig verwandeln in Schwefelsäure, Zinnsulfür und Chlorwasserstoff, nämlich:



Die unterschwefelsauren Salze ( $ROS^2O^5$ ) sind alle in Wasser löslich, mit Salzsäure zusammengebracht entwickelt die Auflösung in der Kälte keine schwefelige Säure, wohl aber beim Erhitzen, jedoch ohne gleichzeitige Trübung, indem unter solchen Verhältnissen die durch die Salzsäure frei gemachte Unterschwefelsäure in Schwefelsäure und schwefelige Säure zerfällt. Versetzt man die Auflösung eines unterschwefelsauren Salzes mit etwas aufgelöstem Chlorbaryum, sodann mit Salzsäure und erhitzt das Gemisch zum Kochen, so entsteht in Folge sich bildenden schwefelsauren Baryts eine weisse Trübung.

f. Gelbe Färbung der vorher braunrothen Flüssigkeit: Dies ist z. B. der Fall, wenn die Ursache der braunrothen Färbung der Flüssigkeit essigsäures oder ameisensäures Eisenoxyd ist, wo dann die Flüssigkeit sauer reagirt und einen säuerlichen Geruch nach Essigsäure aushaucht. Durch Salzsäure werden diese Verbindungen zersetzt, es entsteht Eisenchlorid, welches mit gelber Farbe gelöst bleibt, und die Essigsäure wird frei. — Noch andere Eisenverbindungen, z. B. Eisenjodid, Eisensulfocyanid, lösen sich in Wasser mit mehr oder weniger dunkelrother oder braunrother Farbe auf, und die Lösungen werden durch Salzsäure in ähnlicher Weise entfärbt, aber es ist zu diesem Behufe schon eine erheblich grössere Menge Salzsäure erforderlich, auch giebt sich die Lösung des Eisenjodids schon durch den Geruch nach Jod zu erkennen, und die Lösung des Eisensulfocyanids wird in specie noch daran erkannt, dass wenn man die Entfärbung mittelst Chlorwasser bewirkt, die Färbung durch nachherige behutsame Neutralisation nicht wieder reproducirt werden kann. Dieses letztere ist aber beim essigsäuren Eisenoxyd der Fall.

g. Eine gelbe oder orange Flüssigkeit wird beim Eingiessen in die Säure dunkler, beim Erhitzen braun und endlich grün unter Entwicklung von Chlor. Diese Erscheinung weist auf Chromsäure oder auf ein chromsaures Alkali hin, dessen Säure beim Erhitzen mit Salzsäure allmählig zu Chromoxyd reducirt wird, durch Zutropfen von etwas Weingeist wird die Reducion beschleunigt und ist dann von Chlorätherbildung begleitet.

Eine Flüssigkeit, welche Chromsäure enthält, muss, bevor man sie mit Schwefelwasserstoff prüfen kann, in einem Porcellanschälchen mit Salzsäure unter tropfenweisem Zusatz von Weingeist gekocht werden, bis alle Chromsäure zu Chromoxyd reducirt ist.

h. Die Flüssigkeit ist grün, reagirt alkalisch, und wird beim Eingiessen in die Salzsäure vorübergehend roth,

dann braun und beim Erwärmen farblos unter Entwicklung von Chlor: mangansaures Alkali (z. B. mineralisches Chamäleon), dessen Säure sich durch Chlorwasserstoff zu Manganoxydul, welches mit der überschüssigen Säure Manganchlorür bildet, reducirt wird.

i. Weisser grobkrySTALLINISCHER Niederschlag, welcher durch mässigen Wasserzusatz wieder aufgelöst wird: Diess deutet entweder auf ein kalihaltiges weinsteinsaures Salz, woraus beim Zusammenbringen mit Salzsäure saures weinsteinsaures Kali, oder auf Borax, woraus unter denselben Verhältnissen Borsäure abgeschieden wird, oder endlich auf irgend ein Salz, dessen Auflöslichkeit in Wasser durch die freie Salzsäure soweit vermindert wird, dass, wenn die Auflösung vorher nicht allzu verdünnt war, beim Zusammenbringen mit dieser letztern ein Theil des Salzes krystallinisch sich abscheidet. Derartige Salze sind z. B. Salmiak, Chlorbaryum, Salpeter u. a.

Sämmtliche Niederschläge entstehen übrigens nur in ziemlich concentrirten Flüssigkeiten, daher auch das Nichterscheinen derselben keinen Beweis gegen das Vorhandensein der sie veranlassenden Substanzen abgibt.

k. Weisser pulveriger oder käsig flockiger Niederschlag, welcher durch Wasserzusatz entweder gar nicht aufgelöst wird, oder zur Auflösung einer sehr grossen Menge Wassers bedarf: Blei, Silber, Quecksilber, Antimon.

Der Bleiniederschlag besteht aus Chlorblei ( $PbCl^2$ ), ist schwer, pulverig-krySTALLINISCH und kann entstehen, sowohl wenn die Flüssigkeit alkalisch, als auch wenn sie sauer reagirt. Durch sehr grossen Wasserzusatz wird er wieder aufgelöst, daher auch sehr verdünnte bleihaltige Flüssigkeiten beim Zusammenbringen mit Chlorwasserstoffsäure keine Trübung erleiden, weil das entstandene Chlorblei in dem vielen Wasser gelöst bleibt, und es ist also das Nichtgetrübtwerden einer Flüssigkeit durch Salzsäure noch kein Beweis für die Abwesenheit des Bleies. Aetzammoniak löst den Bleiniederschlag weder auf, noch verändert es seine Farbe.

Der Silberniederschlag entsteht, wenn die mit der Chlorwasserstoffsäure zusammengebrachte Flüssigkeit irgend eine Silberverbindung aufgelöst enthält, was sowohl mit sauren (am häufigsten), als auch mit neutralen und alkalisch reagirenden Flüssigkeiten der Fall sein kann; er besteht aus Chlorsilber ( $AgCl^2$ ), ist käsig flockig, seine Abscheidung wird durch starkes Schütteln beschleunigt. Er ist auch in der grössten Menge Wassers unlöslich, daher auch die geringste Menge vorhandenen Silbers in einer Flüssigkeit beim Zusammenbringen dieser letztern mit Salzsäure die Bildung dieses Niederschlages veranlasst, nur scheidet sich derselbe in solchem Falle nur sehr langsam ab und die Flüssigkeit zeigt eine weisse opalisirende Farbe. Auch in einem mässigen Ueberschuss von Säure ist der Niederschlag unlöslich, leicht löslich aber in freiem und auch kohlensaurem Ammoniak.

Der Quecksilberniederschlag entsteht, wenn die mit dem Chlorwasserstoff zusammengebrachte Flüssigkeit irgend eine Queck-

silberoxydulverbindung aufgelöst enthält, was nur mit sauer reagirenden Flüssigkeiten der Fall sein kann. Der Niederschlag, Quecksilberchlorür, ist fein pulverig, in vielem Wasser und freier Säure unlöslich, ebenso auch in Aetzammoniak, durch welches letztere es jedoch grauschwarz wird, daher leicht von dem vorhergehenden unterschieden werden kann. Um zu erkennen, ob dem durch Aetzammoniak grau gewordenen Niederschlage Chlor-silber beigemischt war, muss man die ammoniakalische Flüssigkeit abfiltriren und das Filtrat mit Salpetersäure sauer machen: entsteht abermals eine weisse Trübung, so war neben Quecksilberoxydul auch Silber vorhanden, gegenfalls aber nicht. Um übrigens bei der secundären Prüfung des durch Salzsäure hervorgebrachten, in heissem Wasser nicht löslichen Niederschlages jedem Irrthume zu entgehen, welcher leicht durch die Gegenwart anderweitiger Stoffe in der Flüssigkeit herbeigeführt werden könnte, ist es am besten, den Niederschlag auf einem kleinen Filter zu sammeln, mit reinem Wasser wohl abzuspülen und dann auf demselben Filter mit wenig verdünntem Aetzammoniak zu übergiessen: enthält der Niederschlag Quecksilber, so färbt er sich grau, und enthält er Silber, so wird das Filtrat durch Salpetersäure getrübt.

Das Vorhandensein von Quecksilberoxydul bedingt die Abwesenheit von Chlor, Jod, Gold und Zinnoxidul: das Vorhandensein von Silber bedingt nur in einer sauren Flüssigkeit absolut die Abwesenheit von Chlorwasserstoffsäure.

Der Spiessglanzniederschlag kann nur in alkalisch reagirenden Flüssigkeiten entstehen, welche Antimonsäure aufgelöst enthalten, die beim Zusammenbringen der Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure in Form von Antimonsäurehydrat sich ausscheidet. Durch einen grossen Ueberschuss von freier Salzsäure wird der Niederschlag wieder gelöst, erscheint aber beim Zusatz von Wasser von Neuem. Die Salzsäurelösung wird beim Eingiessen in Schwefelwasserstoff orangeröth.

l. Ein allmählig blau werdender, besonders beim Erwärmen zunehmender Niederschlag, unter gleichzeitiger Entwicklung des Geruches nach Blausäure, beweist das Vorhandensein eines alkalischen Eisencyanürs, z. B. Kali borussicum, womit gleichzeitig in einer neutralen oder sauren Flüssigkeit kein schweres Metalloxyd gegenwärtig sein kann.

m. Ein allmählig earm ois inroth werdender Niederschlag kann kaum etwas anderes als Quecksilberjodid sein, welches in der Flüssigkeit in Form eines auflöslichen Doppelsalzes enthalten war, und dessen Fällung dadurch bewirkt wurde, dass die Salzsäure das zweite Glied der Verbindung, z. B. Cyankalium, zersetzte.

n. Gallertartiger weisser Niederschlag unter Aufbrausen, welcher bei Wiederholung des Versuches mit der vorher stark verdünnten Flüssigkeit nicht erscheint. Diess deutet auf eine alkalische Kieselsäurelösung. Wird der gallertartige Niederschlag gesammelt, ausgewaschen und getrocknet, so verwandelt

er sich in ein weisses, lockres Pulver, welches in Wasser und Säure unlöslich ist, sich aber in kohlensaurer Alkalilösung beim Erhitzen löst.

#### 6. Prüfung durch Schwefelwasserstoff.

§. 19. Man giesst eine kleine Portion der zu prüfenden, mit Salzsäure angesäuerten und von dem etwanigen dadurch erzeugten und durch mehr Wasser nicht wieder aufgelösten Niederschlage\*) abfiltrirten Flüssigkeit in einem Probirzylinder und setzt dann Schwefelwasserstoffwasser allmählig zu.

a. Es findet weder Trübung noch Fällung statt; dann fehlen alle durch Schwefelwasserstoff aus sauren Flüssigkeiten fällbaren Metalle, nämlich: Quecksilber, Kupfer, Blei, Wismuth, Cadmium, Zinn, Arsen,\*\*) Antimon, Gold, Platin; ferner alle Substanzen, welche dadurch, dass sie den Schwefel des Schwefelwasserstoffs abscheiden, ein Milchigwerden der geprüften Flüssigkeit bedingen, so freies Chlor und Jod, schwefelige Säure, Chlor-, Jod- und Bromsäure, Eisenoxyd.

b. Weisse Trübung, welche bei einem Wiederholungsversuche mit Zusatz eines grossen Ueberschusses von Salzsäure zu der Probe gar nicht, oder wenigstens nicht sogleich erscheint: Zink. — Dieses Metall wird nämlich bei nicht vorhandenem grossen Ueberschuss an Säure durch Schwefelwasserstoff zum Theil gefällt, gar nicht aber, wenn die freie Säure in erheblicher Menge vorhanden ist.

c. Weisse Trübung, welche auch bei Zusatz eines grossen Säureüberschusses erscheint und auch wohl noch deutlicher, rührt von ausgeschiedenem Schwefel aus dem Reagens her, und verräth die Gegenwart einer eine derartige Zerlegung herbeiführenden Substanz. Von welcher Art diese sei, ist entweder bereits aus den Erscheinungen beim Ansäuern mit Salzsäure erkannt, nämlich freies Chlor, Jod,

\*) Wenn nämlich durch Salzsäure ein Niederschlag entstanden, und aus dessen Unlöslichkeit in Wasser sich ergeben hat, dass er durch Silber oder Quecksilberoxydul hervorgebracht sein müsse, so muss man die ganze Flüssigkeit vor der weitem Anwendung anderer Reagentien durch Salzsäure vollständig ausfällen, wodurch die genannten Metalle bei der weitem Untersuchung ausser Spiel kommen, und wird später nochmals Quecksilber gefunden, so musste dieses sowohl als Oxydul als auch als Oxyd vorhanden gewesen sein. Das Blei lässt sich durch Salzsäure nicht vollständig ausfällen, und es findet sich, wenn es in nicht ganz unbedeutender Menge vorhanden ist, sowohl in dem durch Salzsäure, als auch in dem durch Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschlage, wenn man nicht vorzieht, die Flüssigkeit in deren einer Probe Salzsäure einen als Chlorblei erkannten Niederschlag erzeugt, behufs der spätern Prüfung mit Schwefelwasserstoff anstatt mit Salzsäure, mit Salpeter- oder Essigsäure anzusäuern, was indess mit keinem besondern Vortheil verbunden ist.

\*\*) Wenn Schwefelwasserstoff sogleich keine Reaction bewirkt, so kann man wohl bald auf die Abwesenheit der oben genannten Metalle schliessen, mit Ausnahme jedoch des Arsens; denn wenn dasselbe als Arsensäure sich in der Flüssigkeit befindet: so stellt sich die Ausscheidung nur später ein, schneller, wenn die mit Schwefelwasserstoff angeschwängerte Flüssigkeit erwärmt wird. Es ist dies besonders bei Untersuchungen solcher Substanzen zu beachten, welche organische Gemengtheile enthalten, die durch Chlor zerstört wurden, wodurch zugleich die darin möglicherweise vorhandene arsenige Säure in Arsensäure verwandelt wurde.

Brom, Chlor, Jod- und Bromsäure und schwefelige Säure, oder es ist Eisenoxyd, wie man sich sogleich durch Blutlaugensalz überzeugen kann. — Jedenfalls spricht eine weisse Trübung für die Abwesenheit der vom Schwefelwasserstoff mit irgend einer andern Farbe fällbaren 9 Metalle, welche im Vorhergehenden schon genannt worden\*).

d. Eine gelbe oder orange Trübung, welche durch Schwefelammonium leicht verschwindet: Zinn, Arsen, Antimon.

Der Zinnniederschlag ist sehr blassgelb, in kochender concentrirter Salzsäure löslich, obwohl etwas schwierig; durch Zusatz von etwas aufgelöstem chlorsauren Kali wird die Auflösung sehr beschleunigt. — Aetzammoniak bringt in dieser Lösung einen weissen voluminösen, im Uebermaasse des Fällungsmittels wieder auflöselichen, Niederschlag von Zinnoxidhydrat hervor, welcher voluminös bleibt und, getrocknet, in einer Glasröhre erhitzt, weder schmilzt, noch sublimirt, aber auf der Kohle mit Cyankalium behandelt, Zinnkörner liefert.

Der Arsenniederschlag ist mehr citrongelb, in heisser concentrirter Salzsäure kaum löslich, löslich aber bei behutsamen Zusatz von etwas chlorsaurem Kali; die Lösung wird durch Aetzammoniak nicht getrübt, wohl aber durch Kalkwasser im Ueberschuss. Dieser Kalkniederschlag giebt in der Glasröhre mit Cyankalium behandelt ein Sublimat von metallischem Arsen.

Der Antimonniederschlag ist mehr orangeroth, in Salzsäure leicht löslich, die Lösung wird durch Ammoniak gefällt; der im Uebermaass des Fällungsmittels unlösliche Niederschlag ist anfangs voluminös, senkt sich aber nach einiger Zeit und fällt zusammen. Gesammelt, getrocknet und in der Glasröhre erhitzt, schmilzt er leicht und sublimirt.

Der gelbe in Schwefelammonium lösliche Niederschlag kann natürlicher Weise kein Antimon, welches durch eine orange Farbe charakterisirt ist, enthalten, wohl kann er aber ein Gemeng aus Schwefelzinn und Schwefelarsen sein. Um dieses zu ermitteln kocht man denselben in kochender concentrirter Salzsäure unter zuweiligem Zusatz von etwas chlorsaurem Kali, und vermischt dann die Lösung, nachdem man einen etwaigen grossen Ueberschuss von Salzsäure soviel wie möglich verjagt hat, mit aufgelöstem essigsauren Natron und dann mit Wasser, wodurch das Zinnoxid in Gestalt eines weissen flockigen Niederschlages ausgefällt wird, die Arsensäure aber gelöst bleibt. Man filtrirt ab und fällt die Arsensäure entweder mit Kalkwasser als arsen-sauren Kalk, oder man kocht die Lösung mit schwefeliger Säure

\*) Eine weisse Trübung mit gleichzeitiger röthlich-brauner Färbung, welche letztere bei weiterem Zusatze des Schwefelwasserstoffwassers wieder verschwindet unter bedeutender Zunahme des weissen Niederschlages, verräth das Vorhandensein von Jodsäure, wie man sich noch deutlicher überzeugen kann, wenn man diese saure Flüssigkeit vor dem Zumischen des Schwefelwasserstoffs mit Stärkekleister vermischt.

und fällt die gebildete arsenige Säure mit Schwefelwasserstoffgas. — Sowohl aus dem arsensauren Kalk, als auch aus dem Schwefelarsen kann man durch Erhitzen mit Cyankalium in der Glasröhre metallisches Arsen herstellen. — Der Zinnniederschlag liefert bei der Behandlung mit Cyankalium auf der Kohle regulinische Zinnkörner.

Der in Schwefelammonium lösliche orange Niederschlag kann gleichzeitig Zinn-, Arsen- und antimoniges Sulfid enthalten. — Um dieses zu ermitteln kocht man ihn mit Salzsäure unter zuweiligem Zusatz von chloresurem Kali, bis alles gelöst ist, wobei man jedoch darauf sehen muss, dass der Geruch nach Chlor vorherrscht, um überzeugt zu sein, dass alles Antimon in Antimonsäure verwandelt ist. Wenn ein sehr grosser Ueberschuss von Salzsäure angewandt worden ist, so verjagt man denselben nach erfolgter Auflösung so viel als möglich und vermischt die Lösung dann mit essigsurem Natron, wodurch Zinn- und Antimonsäure gefällt werden, die Arsensäure aber gelöst bleibt. — Die trübe Flüssigkeit wird verdunstet, der Rückstand hierauf mit Wasser aufgenommen, auf ein Filter gegossen, der Niederschlag ausgesüsst und dann von Neuem in Salzsäure gelöst. Die Lösung wird hierauf mit einem Streifen metallischen Zinks digerirt, wodurch Zinn und Antimon reducirt und in Form eines schwarzen Pulvers abgeschieden werden. Der Niederschlag wird gesammelt, mit schwach angesäuertem Wasser gewaschen, sodann mit mässig starker Salzsäure gekocht, wobei das Zinn als Chlorür, das Antimon aber kaum gelöst wird, und die filtrirte Lösung endlich mit Goldchlorid und Schwefelwasserstoff geprüft. Das erste Reagens veranlasst eine purpurbraunrothe Färbung, das zweite eine dunkelbraune Fällung von Zinnsulfür, welches von farblosem Schwefelammonium kaum gelöst wird. — Man kann auch das Pulver von den reducirtten Metallen mit Salpetersäure oxydiren, das weisse Oxyd mit Wasser aussüssen und dann mit einer Lösung von Weinsteinensäure kochen. Diese nimmt Antimonoxyd auf und lässt unlösliches Zinnoxid zurück.

e. Eine gelbe Trübung, welche durch Schwefelammonium nicht verschwindet: Cadmium,

Wenn die Flüssigkeit, worin Schwefelwasserstoff eine gelbe Trübung hervorbringt, gleichzeitig Substanzen enthält, welche durch geschwefeltes Ammonium gefällt werden, so dass die weitere Prüfung des Niederschlages mit geschwefeltem Ammonium nicht wohl mit dem von der Flüssigkeit ungetrennten Niederschlage vorgenommen werden kann, so muss der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, sorgfältig ausgesüsst, sodann mit der Spritzflasche in den Probircylinder zurückgegeben, und nun, wie oben beschrieben, geprüft werden.

Eine bei allmähligem Zusatze von Schwefelwasserstoff aus weiss in weissgrau, graulich gelb oder weisslichbraun und endlich in schwarz übergehende Trübung und Fällung verräth Quecksilberoxyd oder Quecksilberchlorid (vgl. Th I. S. 320.) Eine rothe oder braunrothe, endlich in dunkelschwarz übergehende Fällung verräth Chlorblei.

f. Eine mehr oder weniger dunkelbraune Fällung, welche durch einen grossen Ueberschuss von Schwefel-

ammonium (besonders von gelbgefärbtem), leichter noch durch Schwefelkalium zu einer dem Schwefelammonium ähnlich gefärbten Flüssigkeit aufgelöst wird: Zinn, Gold.

Der Zinnniederschlag rührt von in der Flüssigkeit vorhandenen Zinnchlorür her und ist Zinnsulfür; es wird von Salzsäure ziemlich leicht abermals in Zinnchlorür verwandelt und gelöst; durch einen grossen Ueberschuss von Schwefelammonium wird es in Sulfid verwandelt, und als solches gelöst. Wird die geschwefelte ammoniakalische Lösung mit Salzsäure übersättigt, so fällt unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas blassgelbes Zinnsulfid nieder. — Noch kann eine salzsaure Flüssigkeit, worin Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium durch solche Erscheinungen die Anwesenheit von Zinnchlorür zu erkennen gegeben haben, mit Quecksilberchlorid- und Goldchloridlösung geprüft werden, — in einer zinnchlorürhaltigen Flüssigkeit bringt Quecksilberchlorid einen weissen (Calomel), beim Erwärmen grau werdenden Niederschlag (metallisches Quecksilber) hervor; Goldchloridlösung färbt die Flüssigkeit purpurroth.

Der Goldniederschlag rührt von in der Flüssigkeit vorhanden gewesenem Goldchlorid her, ist Goldsulfid und als solches in vielem Schwefelammonium, besonders in solchem, welches viel überschüssigen Schwefel enthält, löslich, fällt aber bei Zusatz von Salzsäure unverändert nieder. In Salzsäure ist es ganz unlöslich. Eine Flüssigkeit, worin man Goldchlorid vermuthet, kann direct noch mit Zinnchlorür, schwefelsaurem Eisenoxydul und Oxalsäure auf Gold geprüft werden.

Zinnchlorür färbt Goldlösung mehr oder weniger dunkel-purpurroth;

schwefelsaures Eisenoxydul bewirkt in sehr verdünnter Goldlösung zuerst eine blaue Färbung, darauf fällt braunes metallisches Gold nieder;

Oxalsäure, einer goldchloridhaltigen Flüssigkeit zugesetzt und damit erhitzt, veranlasst anfangs eine grünlich schwarze Färbung und darauf Ablagerung von metallischem Gold in Gestalt metallischer Blättchen.

g. Eine dunkelbraune Trübung, welche durch gefärbtes Schwefelammonium zu einer röthlichgelben Flüssigkeit gelöst wird: Platin.

Der Platinniederschlag bildet sich nur langsam, besonders wenn die Salzsäure nicht stark vorwaltet; er ist Platinsulfid, welches als solches in einem grossen Ueberschuss von Schwefelammonium, besonders solchem, welches durch Schwefelüberschuss stark gelb gefärbt ist, sich zu einer röthlichgelben Flüssigkeit auflöst, worin zugesetzte Salzsäure denselben Niederschlag regenerirt. In Salzsäure ist es unlöslich. — Eine salzsaure Flüssigkeit, worin man Platin vermuthet, ist mehr oder weniger rothgelb gefärbt und kann direct auf Platin noch mit Kali und Ammoniak geprüft werden.

Kali, nicht ganz bis zur Abstumpfung der freien Säure

zugesetzt, bringt in Platinchloridlösung einen gelben kristallinischen Niederschlag hervor;

Ammoniak, mit derselben Vorsicht zugesetzt, verhält sich ganz ähnlich, der Niederschlag ist Ammonium-Platinchlorid.

h. Eine schwarze Trübung, welche durch Schwefelammonium nicht gelöst wird: Quecksilber, Kupfer, Blei, Wismuth. Der Quecksilberniederschlag, ist rein schwarz, besteht aus Schwefelquecksilber und ist ganz besonders dadurch charakterisirt, dass er nicht sogleich, sowie man Schwefelwasserstoffwasser zu der Flüssigkeit zusetzt, entsteht. Beim ersten Zusatz des Reagens entsteht nämlich eine gelbbraune Trübung, welche beim Umschütteln weiss wird, bei weiterem Zusatz des Reagens geht der Niederschlag nach und nach in Grau und endlich ins vollkommene Schwarz über. Der weisse Niederschlag ist eine Verbindung von Quecksilbersulfid mit Quecksilberchlorid, der graue Niederschlag ist ein Gemisch des weissen Niederschlages mit dem schwarzen, welcher Schwefelquecksilber ist.

Das Schwefelquecksilber ist in Schwefelammonium, Cyankalium, Salzsäure und Salpetersäure unlöslich, aber löslich in Königswasser und einem Gemisch aus Aetzkali und Schwefelammonium. Aus letzterer Lösung wird es durch Wasser und Säure unverändert wieder ausgefällt. — Eine salzsaure Flüssigkeit, worin man Ursache hat, die Gegenwart von Quecksilber zu vermuthen, kann darauf direkt mittelst Zinnchlorür und metallischem Kupfer geprüft werden.

Zinnchlorür, einer Quecksilberchloridhaltigen Flüssigkeit zugesetzt, bewirkt zuerst eine Reduction des Chlorids zu Quecksilberchlorür, und es entsteht ein weisser Niederschlag (Calomel), bei einem Ueberschuss von Zinnchlorür wird das Chlorür zu Metall reducirt, und der weisse Niederschlag wird grau;

blankes Kupfer, mit einer Quecksilberchloridhaltigen Flüssigkeit übergossen, überzieht sich mit einer dünnen Schicht metallischen Quecksilbers, welche besonders nach dem Abwaschen und Reiben mit weichem Papier metallisch glänzend hervortritt.

Der Kupferniederschlag ist braunschwarz, besteht aus Schwefelkupfer und bildet sich sogleich beim ersten Zusatz des Reagens; er ist im Schwefelammonium wenig, in kaustischem Kali unlöslich, löslich in kochender Salzsäure, leichter in Salpetersäure, und in Cyankalium. — In einer salzsauren Flüssigkeit, worin man die Anwesenheit von Kupfer vermuthet, kann dieses Metall direct noch mit Aetzammoniak, Kalium-Eisencyanür und metallischem Eisen aufgesucht werden.

Aetzammoniak, im Ueberschuss zu einer kupferhaltigen Flüssigkeit zugesetzt, färbt diese mehr oder weniger blau. Wird die Flüssigkeit durch Ammoniak dauernd getrübt, weil sich darin anderweitige, durch Ammoniak fällbare und in einem

Ueberschuss unlösliche Stoffe vorfinden, so muss der besseren Erkennung der blauen Farbe wegen die Flüssigkeit filtrirt werden.

Kalium-Eisencyanür verursacht in einer kupferhaltigen Flüssigkeit, wofern nur die Salzsäure etwas vorwaltet, eine röthliche Fällung von Kupfer-Eisencyanür. -- Die Gegenwart von Eisen in der Flüssigkeit lässt wegen Bildung von Berlinerblau, die Erkennung der Kupferreaction nicht zu; es ist daher in solchen Fällen nothwendig, das Eisen nach geschehener vollständiger Oxydation durch Chlorwasser durch einen Ueberschuss von Aetzammoniak niederzuschlagen, abzufiltriren, das Filtrat mit Salzsäure bis zur sauren Reaction zu versetzen und nun das Reagens zuzusetzen. -- Wenn das Eisen in der Flüssigkeit bereits nur als Oxyd vorhanden ist, was mittelst Kalium-Eisencyanids erforscht werden kann, ist die Behandlung mit Chlorwasser natürlicherweise nicht nöthig. -- Sind in der Flüssigkeit Stoffe vorhanden, welche die Fällung des Eisens verhindern, z. B. nicht flüchtige organische Säuren, so muss ein Theil der Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, der Niederschlag gesammelt, ausgesüsst, in kochender Salzsäure gelöst, diese Lösung verdünnt und nun mit Kalium-Eisencyanür geprüft werden.

Blankes Eisen mit einer, etwas freie Säure haltenden, kupferhaltigen Flüssigkeit übergossen, überzieht sich mit einer kupferrothen, metallischen Haut.

Der Bleiniederschlag ist schwarz, besteht aus Schwefelblei, welches in Schwefelammonium und kaustischem Kali unlöslich ist, sich aber in kochender Salzsäure und Salpetersäure löst, wobei es durch Anwendung letzterer Säure zum Theil in schwerlösliches schwefelsaures Bleioxyd umgewandelt wird. Die beiden Lösungen geben mit Aetzkali weisse Niederschläge, welche in einem Ueberschusse dieses Fällungsmittels löslich sind und daraus durch Schwefelwasserstoffgas von Neuem schwarz gefällt werden. -- Eine Flüssigkeit, worin man Blei vermuthet, kann direct mit Schwefelsäure darauf geprüft werden:

Schwefelsäure veranlasst in Bleilösungen einen weissen Niederschlag. Die Schwefelsäure verhält sich ähnlich gegen Auflösungen von Baryum-, Strontium- und Calciumsalzen. Ist man daher nicht von der Abwesenheit dieser Körper überzeugt, so bedarf der schwefelsaure Niederschlag einer nähern Prüfung, um mit Sicherheit entscheiden zu können, dass er der Anwesenheit von Blei allein seine Entstehung oder nur zum Theil verdankt. -- Zu diesem Behufe lässt man den Niederschlag sich ablagern, giesst die überstehende Flüssigkeit behutsam ab, übergiesst den Bodensatz mit frischem Wasser, und süsst ihn so vollständig aus. Zu dem also ausgesüstem Niederschlage fügt man nun etwas verdünnte Aetzkalilösung, und erwärmt das Gemisch. -- Der Niederschlag, wenn er von Bleioxyd allein herrührt, löst sich vollständig auf; er löst sich

nur zum Theil auf, wenn auch eine von den genannten alkalischen Erden an seiner Bildung Theil hat; er löst sich gar nicht, wenn gar kein Blei gegenwärtig ist. Um nun zu ermitteln, ob sich etwas gelöst hat, verdünnt man die alkalische Lösung mit etwas Wasser, filtrirt und vermischt das Filtrat mit etwas Schwefelwasserstoffwasser — eine schwarze Trübung beweist die Anwesenheit von Bleioxyd in derselben. — Das schwefelsaure Bleioxyd ist übrigens auch in erwärmter verdünnter Salzsäure löslich, nicht aber der schwefelsaure Baryt.

Der Wismuthniederschlag besitzt gleich von vorn herein eine schwarze Farbe, besteht aus Schwefelwismuth, ist in Schwefelammonium und kaustischem Kali unlöslich, löslich in kochender concentrirter Salzsäure, leichter in Salpetersäure: beide Lösungen werden durch Wasser getrübt, wenn nicht allzuviel Säureüberschuss vorhanden ist, in welchem Falle derselbe durch Abdampfen entfernt werden muss. Die salzsaure Lösung wird auch bei grossem Ueberschusse an Säure durch Vermischen mit essigsäurem Ammoniak oder Natron trübe. — Um eine Flüssigkeit, worin man Wismuth vermuthet, auf dieses Metall direct zu prüfen, vermischt man dieselbe allmählig mit etwa der 10fachen Menge Wasser, dann, wenn hierbei alles klar geblieben ist, mit etwas Kochsalzlösung und endlich, wenn auch hierbei alles klar geblieben ist, mit aufgelöstem essigsäurem Natron. — Bei Vorhandensein von Wismuth entsteht zu irgend einem Zeitpunkte eine weisse Trübung, und es setzt sich ein weisser Niederschlag ab, welcher, nach Abguss der überstehenden Flüssigkeit, sowohl durch Salzsäure (Unterschied vom Silberchlorid und Quecksilberchlorür), als auch in mässig verdünnter Schwefelsäure (Unterschied vom Chlorblei) nicht aber von kaustischem Kali gelöst wird.

Die Flüssigkeit, worin Schwefelwasserstoff einen schwarzen Niederschlag verursacht hat, kann möglicherweise auch das eine oder das andere von den Metallen enthalten, welche durch Schwefelwasserstoff mit heller Farbe gefällt werden (Arsen, Zinn, Antimon, Cadmium). Um dieses zu ermitteln, fällt man eine Portion von der freien Salzsäure enthaltenden Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas vollständig aus, sammelt den Niederschlag in einem Filter und wäscht ihn zu wiederholten Malen mit Schwefelwasserstoffwasser aus, bringt ihn in ein Digerirkölbchen zurück und übergiesst ihn mit etwa der 10 — 15fachen Menge Schwefelammonium, am besten gelb gefärbtem. Man verschliesst das Kölbchen mit einem Korke und lässt die Stoffe unter öfterem Umschütteln auf einander einwirken. Nach einiger Zeit (man kann unterdessen zur Untersuchung der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit schreiten) verdünnt man den Inhalt des Kolbens mit etwas Schwefelwasserstoffwasser, lässt absetzen, giesst dann oder filtrirt etwas wenig von der Flüssigkeit in einem Uhrglase ab und setzt etwas Salzsäure zu; es entsteht

eine weisse Trübung. Diese rührt allein vom niedergeschlagenen Schwefel aus dem Reagens her, und es hat dieses daher aus dem Schwefelniederschlage nichts aufgenommen, folglich ent-

hielt dasselbe weder Arsen, Zinn, Antimon, noch Gold und Platin;  
eine gelbe Trübung: Arsen oder Zinn, oder beide zusammen; (vgl. S. 93);

eine orange Trübung: Antimon allein, oder gleichzeitig auch Arsen und Zinn; (vgl. S. 93);

eine dunkelbraune Trübung: wenn die geschwefelte ammoniakalische Flüssigkeit nur wenig gelb gefärbt war, Gold allein, oder mit einem oder dem andern der vorhergenannten Metalle; wenn sie röthlich gefärbt war, Platin, entweder allein, oder mit dem Vorhergehenden gemengt.

Behufs näherer Prüfung filtrirt man die geschwefelte ammoniakalische Flüssigkeit behutsam vom Bodensatz ab, übergießt diesen von Neuem mit Schwefelammonium, digerirt abermals einige Zeit hindurch, verdünnt dann die Mischung mit Schwefelwasserstoffwasser und gießt alles in das Filter. Nach Abfluss der Flüssigkeit spült man das Filter noch einige Male mit Schwefelwasserstoffwasser nach, fügt zu den zusammengegossenen Filtraten Salzsäure bis zur schwachsauren Reaction zu, lässt den Niederschlag ablagern, gießt die klare Flüssigkeit ab und süsst den Niederschlag wiederholt aus. In demselben Kölbchen übergießt man jetzt den Bodensatz mit concentrirter Salzsäure und erwärmt, wobei man von Zeit zu Zeit behutsam etwas chlorsaures Natron, (wenn man nicht Ursache hat, Platin zu vermuthen, kann auch chlorsaures Kali genommen werden) zufügt, bis alles Schwefelmetall aufgelöst ist und der Chlorgeruch vorherrscht. Die Filtrate werden etwas concentrirt und dann geprüft auf:

Platin mit Chlorkalium, welches bei Vorhandensein dieses Metalls einen krystallinisch gelben Niederschlag verursacht;

Gold mit Kleesäure, welche der Flüssigkeit zugesetzt und damit gekocht, die Fällung des Goldes in Gestalt von glänzenden metallischen Blättchen verursacht;

Antimon: man vermischt die Lösung mit aufgelöstem essigsäurem Natron — eine weisse flockige Trübung und ein ähnlicher Niederschlag verräth Antimon oder Zinn, oder beide zugleich (vgl. S. 94).

Arsen: Die von dem Niederschlage, welchen essigsäures Natron verursacht hat, abfiltrirte Flüssigkeit fällt man mit Kalkwasser, oder kocht die Flüssigkeit mit einem Zusatze von schwefeliger Säure, fällt dann mit Schwefelwasserstoff und verfährt mit dem einen oder dem andern Niederschlage wie oben S. 94 angegeben ist.

Zinn und Antimon: man versetzt die Lösung mit einem Uebermasse von aufgelöstem essigsäurem Natron. — Die Zinn- und Antimonsäure fallen in Form eines weissen flockigen Niederschlages nieder, während die Arsensäure gelöst bleibt. Wenn man den Niederschlag in Salzsäure löst, so ist das Antimon in dieser Lösung sehr leicht an dem orangerothen Niederschlage kennbar, welchen Schwefelwasserstoff darin bei Gegenwart der Antimonsäure verursacht.

Um das Zinn zu finden, muss man einen Theil der salzsauren Lösung durch Digestion mit einem Stück metallischen Zink's ausfällen, den mit schwach angesäuertem Wasser gewaschenen schwarzen Niederschlag mit mässig verdünnter Salzsäure kochen, wobei das Zinn als Chlorür, das Antimon aber kaum gelöst wird und die filtrirte Lösung endlich mit Goldchloridlösung und Schwefelwasserstoffwasser prüfen. — Das erstere Reagens verursacht eine purpurrothe Färbung, das zweite eine dunkelbraune Fällung von Zinnsulfür, welches von farblosem Schwefelammonium kaum gelöst wird. — Man kann auch den mittelst Zink gewonnenen Metallniederschlag durch Salpetersäure oxydiren, das weisse Oxyd mit Wasser aussüssen und dann mit einer Weinstein säurelösung kochen. Diese nimmt Antimonoxyd auf und lässt unlösliches Zinnoxid zurück, welches auf der Kohle mit Cyankalium zu metallischem Zinn reducirt wird.

Der Antheil des durch Schwefelwasserstoff gewonnenen Niederschlages, welcher durch Digestion mit Schwefelammonium nicht gelöst worden und auf dem Filter zurückgeblieben ist, wird in ein Probirkölbchen zurückgegeben und unter tropfenweisem Zusatze von reiner Salpetersäure erwärmt. Bleibt auch bei nach und nach zugesetztem Ueberschusse an Salpetersäure ein ungelöster schwarzer Bodensatz, so kann dieser nicht wohl etwas anderes als Schwefelquecksilber sein, wie man sich leicht durch eine nähere Prüfung, sowohl auf trockenem als auch auf nassem Wege (vgl. S. 96) überzeugen kann. Die abfiltrirte saure Flüssigkeit wird durch Verdunsten möglichst concentrirt und dann geprüft auf

Wismuth: durch Verdünnen mit Wasser; weisse Trübung verräth die Anwesenheit, Ungetrübtbleiben die Abwesenheit von Wismuth;

Blei: durch Zusatz von 1 — 2 Tropfen reiner Schwefelsäure zu der durch Verdünnen mit Wasser nicht getrühten oder abfiltrirten Flüssigkeit: eine weisse Trübung giebt die Anwesenheit von Blei zu erkennen;

Kupfer: durch Zusatz von aufgelöstem Kalium-Eisencyanür — eine röthliche Trübung, welche auch in dem Falle, dass Blei, Wismuth und Cadmium gleichzeitig vorhanden wären, erkennbar ist, denn diese Metalle werden durch das genannte Reagens nur rein weiss niedergeschlagen, deutet auf Kupfer. — Eisen, welches sonst die Reaction auf Kupfer nicht erkennen lässt, kann unter den gegenwärtigen Umständen nicht vorhanden sein.

Cadmium: durch Schwefelwasserstoffwasser, welches in cadmiumhaltigen Flüssigkeiten einen schönen citrongelben Niederschlag (Schwefelcadmium) veranlasst.

Um bei Vorhandensein von Wismuth oder Blei die An- oder Abwesenheit von Cadmium zu ermitteln, versetzt man die zu prüfende Flüssigkeit mit Aetzammoniak in Ueberschuss, erwärmt etwas, filtrirt und prüft nun das Filtrat mit Schwefelwasserstoff; bei Vorhandensein von Kupfer, digerirt man die zu prüfende

saure Flüssigkeit mit metallischem Eisen, filtrirt, versetzt das Filtrat zuerst mit einigen Tropfen Salzsäure und dann mit Schwefelwasserstoff.

#### 7. Prüfung durch Schwefelammonium.

§ 20. Zu einer kleinen Probe von der durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagenen, aber noch sehr schwefelwasserstoffhaltigen Flüssigkeit wird Aetzammoniak bis zur alkalischen Reaction zugesetzt. \*)

a. keine Veränderung zeigt die Abwesenheit von Thonerde, Zink, Chrom, Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt, Uran und von den weiter unten erwähnten in Wasser unlöslichen Salzen\*\*)

b. weisse Trübung und ein ähnlicher Niederschlag. Hierbei sind zwei Fälle zu unterscheiden.

aa. Die weisse Trübung und der Niederschlag entstehen bei dem allmäligen Zusatz des Ammoniaks noch lange bevor die saure Reaction neutralisirt ist und verschwindet beim Umrühren oder Umschütteln. — Diese Erscheinung findet nur dann statt, wenn der zu untersuchende Körper eine sehr saure Flüssigkeit war, niemals aber, oder nur in seltenen Fällen, bei einem festen, in Wasser löslichen Körper. Sie rührt von der Gegenwart eines phosphorsauren (am häufigsten), borsauren, flussauren, weinstein-, citron-, oder oxalsauren Salzes mit erdiger Basis her, welche Salze in reinem Wasser schwer oder unlöslich sind, von saurem Wasser aber gelöst werden und beim Abstumpfen der Säure wieder niederfallen.

Giebt nun das eben angedeutete Verhalten einer sauren Flüssigkeit zu Ammoniak Veranlassung, die Gegenwart irgend eines der genannten Salze zu vermuthen, so verfährt man zur Ermit-

\*) Wenn die Flüssigkeit bei der vorläufigen Prüfung durch Schwefelwasserstoff sowohl bald als auch beim Erwärmen keine Fällung erlitt: so versetzt man, um die obige Prüfung vorzunehmen, einen kleinen Antheil von der Flüssigkeit mit gutem Schwefelwasserstoffwasser und dann tropfenweise mit kohlensäurefreiem Ammoniak bis zur alkalischen Reaction. Man darf aber nie das Schwefelammonium zu der sauren Flüssigkeit zusetzen, denn da dieses Reagens gewöhnlich Schwefel-Ueberschuss enthält, so würde dadurch eine Trübung entstehen, welche leicht zu einem Fehlschlusse führen könnte. Ebenso darf das Schwefelammonium nicht zu einer ursprünglich neutralen Flüssigkeit zugesetzt werden, es sei denn, dass das Schwefelammonium kein freies Ammoniak enthielt, oder dass man die zu prüfende Flüssigkeit vor oder nach mit Salmiakauflösung versetzt, um die mögliche Fällung der Talkerde entweder zu verhindern oder wieder aufzuheben. Ueberhaupt würde ein durch Schwefelammonium oder Aetzammoniak in einer neutralen Flüssigkeit erzeugter Niederschlag, welcher durch Salmiakauflösung wieder aufgelöst wird, das Vorhandensein eines Talkerdsalzes verrathen.

\*\*) Wenn die geprüfte Flüssigkeit nebenbei Weinstein- oder Citronensäure enthält: so verhindern diese die Fällung der Thonerde durch geschwefeltes und ätzendes Ammoniak, daher das Nichterscheinen eines Niederschlages nur dann die Abwesenheit der Thonerde unbedingt bekrundet, wenn die genannten Säuren abwesend sind, wovon man sich leicht dadurch überzeugen kann, dass man etwas von der durch Schwefelwasserstoff gefällten sauren Flüssigkeit auf einem Platinblech verdunsten lässt und dann erhitzt: findet eine Verkohlung statt, so ist eine der genannten Säuren vorhanden, gegenfalls fehlen sie.

telung seiner Individualität folgendermassen: man fällt eine Portion der Flüssigkeit, woraus durch Aufkochen aller Schwefelwasserstoff ausgetrieben worden ist, im Fall solcher noch vorhanden war, mit Ammoniak vollständig aus, indem man es bis zur beginnenden alkalischen Reaction zusetzt, und vermischt nun die also erhaltene trübe Mischung mit einer der Menge nach gleichen zweiten Portion der sauren Lösung; sollte hierbei in Folge sehr viel vorhandener freier Säure das Gemisch wieder klar werden, so muss die Mischung von Neuem in zwei Portionen getheilt und die eine Hälfte durch Neutralisation mit Ammoniak abermals gefällt und dann mit der sauren Portion vermischt werden. Dieses muss man aber so oft wiederholen, bis endlich ein Theil des Niederschlages constant bleibt, obwohl die Flüssigkeit noch sauer ist. Dieser wird gesammelt, mit reinem Wasser ausgesüsst und nun geprüft:

Der citron- und weinsteinsäure Niederschlag verkohlt beim Erhitzen auf Platinblech und die Base bleibt im kohlsauren Zustande mit Kohle gemischt zurück. Um die Art derselben zu ermitteln, hat man daher nur nöthig diesen Rückstand mit etwas verdünnter Salzsäure zu behandeln, zu filtriren und die Lösung, wie in § 21 angegeben zu prüfen;

Der oxalsaure Niederschlag verkohlt nicht, wird aber ebenfalls in ein kohlsaures Salz verwandelt. Der Glührückstand braust daher mit Salzsäure auf und die Lösung wird in ähnlicher Weise, wie die vorhergehende auf die basischen Bestandtheile untersucht.

Der borsaure Niederschlag bleibt beim Glühen auf Platinblech unverändert; wird er aber auf demselben Bleche mit 1 — 2 Tropfen Schwefelsäure zerrührt, dann Weingeist zugeköpft und angezündet, so erscheint die Flamme schön grün gefärbt, besonders am Saume. — Um die Base zu ermitteln, reicht es hin, einen Theil des Niederschlages mit reinem Wasser zu kochen, wodurch eine hinreichende Menge gelöst wird, um mittelst verdünnter Schwefelsäure Baryt und Strontian, mittelst Kleesäure Kalk, mittelst basisch-phosphorsaurem Ammonium Talkerde und mittelst Aetzammoniak und Aetzkali Thonerde zu erkennen.

Der phosphorsaure Niederschlag bleibt beim Glühen ebenfalls unverändert, ertheilt aber der Weingeistflamme keine Farbe. Wird er mit Weingeist, wozu man etwas mit gleichviel Wasser verdünnte Schwefelsäure zugesetzt hat, digerirt, der Weingeist dann abfiltrirt, verdunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, mit kohlsaurem Ammoniak übersättigt, abermals filtrirt und zu dem Filtrat etwas von einer freien Ammoniak haltenden Bittersalzlösung zugesetzt — so entsteht ein weisser Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde.

Man kann auch den Niederschlag in wenig Salpetersäure lösen, die Lösung mit essigsaurem Bleioxyd fällen, den Nie-

derschlag sammeln, aussüssen und vor dem Löthrohr prüfen. — Oder man prüft die salpetersaure Lösung mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, wozu man gerade soviel Aetzammoniak zugesetzt hat, als erforderlich ist, um die anfangs entstehende Trübung wieder verschwinden zu machen — es entsteht bei Gegenwart von Phosphorsäure ein blassgelber Niederschlag von dreifach basischem phosphorsauren Silberoxyd.

Um den phosphorsauren Niederschlag auf die Basis zu prüfen, kann man die vom Bleiniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit anwenden; man fällt das im Ueberschuss zugesetzte Blei durch Schwefelammonium aus, filtrirt und prüft nun das Filtrat in gewöhnlicher Weise auf Baryt, Strontian, Kalk, Talk- und Thonerde.

Der flusssaure Niederschlag wird am kürzesten vor dem Löthrohre in der Glasröhre geprüft, oder man verfährt wie weiter unten sub 1. angegeben ist.

Wenn nur wenig von dem durch Aetzammoniak in der sauren Flüssigkeit entstandenen Niederschlage zur Disposition steht, man aber doch denselben auf sämtliche oben erwähnte Körper zu prüfen wünscht, so verfährt man am besten folgendermaassen:

#### 1. Ermittlung der Säuren.

α. Man sammelt den Niederschlag, übergiesst ihn noch feucht in einem Platintiegel, nach Maassgabe seiner Menge, mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, rührt das Ganze mittelst eines Platindrahtes wohl untereinander, bedeckt den Tiegel mit einer Glasplatte, welche auf der untern Seite mit Wachs überzogen ist, und in welchem Ueberzuge Schriftzüge eingegraben worden sind, setzt den Tiegel eine Zeitlang in gelind erwärmten Sand, nimmt dann die Glastafel ab und entfernt das Wachs; finden sich die Schriftzüge in dem Glase eingätzt, so war in dem Niederschlage Fluor enthalten.

β. Man übergiesst hierauf den Rückstand im Tiegel mit starkem Alkohol, rührt alles wohl um, giesst endlich alles auf ein Filter, taucht einen Streifen Papier in das Filtrat und zündet ihn an: eine grüne Färbung der Flamme giebt die Anwesenheit der Borsäure zu erkennen.

γ. Man lässt das alkoholige Filtrat verdunsten, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, neutralisirt mit Aetzammoniak in geringem Uebermaasse, filtrirt, wenn eine Trübung stattfinden sollte, und prüft kleine Antheile von der klaren Flüssigkeit: 1) auf Phosphorsäure mit salzsaurer Ammoniak-Bittererde: eine weisse Trübung verräth Phosphorsäure; 2) auf Oxalsäure mit Gypslösung: eine weisse Trübung, welche durch verdünnte Essigsäure nicht verschwindet, lässt auf Oxalsäure schliessen; 3) Weinstein- und Citronsäure, indem man zuerst einige Tropfen Eisenoxydlösung, darauf Aetzammoniak in Uebermaasse zusetzt, dann abfiltrirt und das Filtrat mit Schwefelammonium vermischt: eine schwarze Trübung verräth das Vorhandensein der einen oder der andern der genannten Säuren.

#### 2. Ermittlung der Basen.

Man kocht den vom Alkohol nicht aufgenommenen Antheil des Niederschlages mit einer verdünnten Auflösung von kohlensaurem

Natron gut aus, sammelt auf einem Filter, süsst mit reinem Wasser aus, übergiesst endlich das Filter mit verdünnter erwärmter Salzsäure und prüft das saure Filtrat in kleinen Antheilen;

*a.* auf Baryt und Strontian mit Schwefelsäure; eine weisse Trübung, verräth, wenn sie sogleich entsteht, Baryt, wenn sie erst binnen einigen Secunden eintritt, Strontian;

*β.* auf Kalk mit oxalsaurem Ammoniak, nachdem man vorher die freie Säure durch Aetzammoniak abgestumpft hat;

*γ.* auf Magnesia mit phosphorsaurem Ammoniak, nachdem man vorher die freie Säure durch kohlen-saures Ammoniak in Ueberschuss, den Rest der Baryt- und der Kalkerde, wenn sie vorhanden sind, successiv durch schwefelsaures und durch oxalsaures Ammoniak entfernt hat.

*ββ.* Weisse Trübung, welche erst eintritt, nachdem alle freie Säure neutralisirt worden ist: Thonerde und Zink.

Der Thonerdeniederschlag besteht aus Thonerdehydrat, ist in Ammoniak unlöslich, leicht löslich in kaustischem Kali und Salzsäure ohne Gasentwicklung; die alkalische Lösung setzt beim Kochen die Thonerde nicht ab (Unterschied vom Chromoxyd). — Eine mit Schwefelwasserstoff ausgefallte Flüssigkeit kann auf Thonerde direct folgendermaassen geprüft werden: man versetzt die fragliche Flüssigkeit mit Aetzkalklösung bis zur stark alkalischen Reaction, schüttelt die Mischung wohl um, filtrirt ab, wenn eine Trübung stattgefunden haben sollte, neutralisirt von Neuem mit Salzsäure, welche man in kleinem Ueberschuss zusetzen kann und fügt endlich Aetzammoniak zu. — Bei Anwesenheit von Thonerde entsteht ein weisser gallertartiger Niederschlag.

Der Zinkniederschlag besteht aus Schwefelzink und ist in ätzendem, kohlen-saurem Ammoniak und Kali unlöslich; löslich in erwärmter Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas. — Man erprobt eine mit Schwefelwasserstoff gefällte Flüssigkeit direct auf Zink, indem man Aetzkalklösung bis zur stark alkalischen Reaction zufügt, schüttelt, bis zum Sieden erhitzt, mit Wasser verdünnt, filtrirt und das Filtrat mit Schwefelammonium versetzt — eine weisse Trübung verräth unzweideutig die Anwesenheit von Zink.

*c.* Eine grünliche Trübung und ein ähnlicher Niederschlag: Chromoxyd.

Der Chromniederschlag besteht aus Chromoxydhydrat, ist in verdünnter Kalklösung zu einer grün gefärbten Flüssigkeit löslich und ebenso in Salzsäure ohne Gasentwicklung; aus der alkalischen Lösung wird in der Siedehitze das Chromoxyd allmählig vollständig niedergeschlagen. — Einer auf dem Oehre eines Platindrathes eingeschmolzenen Perle von Borax oder Phosphorsalz zugesetzt und damit umgeschmolzen, färbt es diese in der inneren und äusseren Flamme schön smaragdgrün.

Man erprobt eine mit Schwefelwasserstoff ausgefallte Flüssigkeit direct auf Chromoxyd, dessen Gegenwart aber immer eine

grünliche Farbe der Flüssigkeit bedingt, indem man dieselbe mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali in reichlichem Ueberschuss versetzt, das Ganze wohl umschüttelt, kocht und filtrirt, wenn eine Trübung stattgefunden hat. Das Filtrat wird in einem Schälchen abermals zum Kochen erhitzt, Salzsäure allmählig bis zur sauren Reaction zugesetzt und darauf bei fortwährendem Kochen Aetzkalilauge bis zur stark alkalischen Reaction zugefügt — bei Vorhandensein von Chrom entsteht ein blassbläulich grüner Niederschlag, welcher auf Platindrath mit Borax oder Phosphorsalz geschmolzen zu einem grünen Glase aufgelöst wird, das in der inneren und äusseren Flamme die Farbe behält.

d. Blassfleischrothe Trübung und ein ähnlicher Niederschlag: Mangan.

Der Manganniederschlag besteht aus Schwefelmangan, ist in ätzendem und kohlensaurem Kali unlöslich, löslich in Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, färbt die auf dem Oehre des Platindrath's geschmolzene Sodaperle in der äusseren Flamme blaugrün, besonders wenn etwas Salpeter zugesetzt wird. Diese Löthrohrreaction ist für das Mangan so charakteristisch, dass sie auch benutzt werden kann, um irgend eine mit Schwefelwasserstoff behandelte Flüssigkeit direct auf Mangan zu prüfen. Zu diesem Behufe lässt man einige Tropfen von der Flüssigkeit auf Platinblech verdunsten, legt auf den zurückgebliebenen Fleck ein Körnchen Soda und Salpeter, und bringt diese dann mittelst des Löthrohrs zum Schmelzen — bei Gegenwart von Mangan erscheint die Masse bläulichgrün gefärbt. Wenn der Mangangehalt der Flüssigkeit nicht allzugering ist, gelingt der Versuch wohl auch auf die Art, dass man auf dem Oehre des Platindrath's eine Perle von Soda schmilzt, diese dann schnell in die zu untersuchende Flüssigkeit taucht, und darauf abermals in der äusseren Flamme erhitzt.

e. Schwarze Trübung und Niederschlag: Eisen, Uran, Kobalt und Nickel.

Der Eisenniederschlag besteht aus Schwefeleisen, ist in Alkali unlöslich, leicht löslich in Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff; in Berührung mit der Luft oxydirt es sich bald und wird in Folge dessen allmählig rothbraun, es muss daher, wenn man es in einem Filter sammelt und aussüssen will, mit Wasser, wozu man etwas Schwefelammonium zugesetzt hat, ausgesüsst werden. Zuweilen läuft die Flüssigkeit grün durch das Filter; dieses rührt von etwas darin suspendirtem Schwefeleisen her, besonders wenn in der Flüssigkeit gleichzeitig fixe organische Substanzen enthalten sind. Wird die grün gefärbte Flüssigkeit in einem verschlossenen Glase eine Zeitlang digerirt, so sondert sich das Schwefeleisen in Flocken ab und die Flüssigkeit wird farblos.

Direct kann eine Flüssigkeit auf Eisen mit Kalium-Eisencyanür, Kaliumeisencyanid und Galläpfeltinctur geprüft werden.

Kalium-Eisencyanür bringt in Flüssigkeiten, welche ein Eisenoxydsalz, oder Eisenchlorür, -bromür oder -jodür und nebenbei ein wenig freie Mineralsäure enthalten, einen bläulichen, allmählig dunkelblau werdenden Niederschlag hervor. In Lösungen von Eisenoxydsalzen, Eisenchlorid, -jodid und -bromid erscheint der Niederschlag sogleich dunkelblau. Dasselbe Reagens bringt zwar in den Lösungen fast aller übrigen Metalle ebenfalls Niederschläge hervor, von denen auch einige (z. B. der Cobalt- und der Nickelniederschlag) grünlich gefärbt sind, doch ist bei keinem die Reaction so charakteristisch, als beim Eisen.

Kalium-Eisencyanid veranlasst in Lösungen von Eisenoxydsalzen, Eisenchlorür, -bromür und -jodür sogleich einen blauen Niederschlag. Die Lösungen der Eisenoxydsalze und der ihnen entsprechenden Haloidverbindungen werden nur etwas dunkler gefärbt, ohne sonst getrübt oder gefällt zu werden, es sei denn, dass neben dem Eisensalz ein anderes durch dieses Reagens fällbares Metall vorhanden ist, in welchem Falle aber der Niederschlag nicht blau ist.

Gallustinctur giebt in neutralen Eisenoxydsalzen, welche ganz frei von Eisenoxyd sind, keine Fällung. Enthalten sie aber nur kleine Spuren davon, wie dieses in den Auflösungen der Eisenoxydsalze gewöhnlich der Fall ist, und waltet keine Mineralsäure vor, oder hat man diese vorher durch Ammoniak abgestumpft, so entsteht dadurch eine violette bis blauschwarze Trübung, die durch Stehen an der Luft bedeutender wird. Auflösungen von Eisenchlorid, -jodid, -bromid und -oxydverbindungen werden, wenn keine freie Säure, besonders keine Mineralsäure vorwaltet, sogleich tief blauschwarz gefärbt. — Von den Metallen, welche in der mit Schwefelwasserstoff behandelten Flüssigkeit neben Eisen noch vorhanden sein können, wird durch Gallustinctur nur Uranoxyd gefällt, aber mit dunkelbrauner Farbe.

Der Uranniederschlag besteht aus Schwefeluran, ist hell- oder dunkelbraun, in einem Ueberschuss von Schwefelammonium ein wenig löslich, daher die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit anfangs schwarz gefärbt erscheint, später setzt sich der Niederschlag jedoch völlig ab. An der Luft oxydirt er sich allmählig, allein bei weitem weniger rasch, als der Eisenniederschlag. In Salzsäure ist er schwer, in Salpetersäure leicht löslich. — Eine mit Schwefelwasserstoff behandelte Flüssigkeit kann auf Uranoxyd direct mit Gallustinctur und kohlen-saurem Kali geprüft werden.

Gallustinctur bringt in neutralen Uranoxydlösungen einen rothbraunen Niederschlag hervor, welche Reaction nur durch die Gegenwart einer grossen Menge von Eisen verlarvt werden kann;

Kohlen-saures Kali bewirkt in Uranlösungen eine gelbe Fällung von Uranoxyd-Kali, welches in einem Uebermaass des Fällungsmittels wieder auflöslich ist; wird die alkalische

Lösung von dem etwaigen entstandenen Niederschlage abfiltrirt, mit Salzsäure neutralisirt und dann mit Aetzammoniak versetzt, so entsteht ein gelber Niederschlag von Uranoxyd-Ammoniak, der auch in einem Uebermaass des Fällungsmittels unlöslich ist.

Der Kobaltniederschlag besteht aus Schwefelkobalt, ist rein schwarz, in Alkalien und einem Ueberschuss des Fällungsmittels ganz unlöslich, sehr schwer löslich in Salzsäure, leichter in Salpetersäure und noch leichter in einem Gemisch von beiden; besitzt wenig Neigung sich an der Luft zu oxydiren. Wird etwas von dem Niederschlage einer auf dem Oehre des Platindrathes geschmolzenen Phosphorsalzperle zugefügt, und die Perle in der äusseren Flamme umgeschmolzen, so erscheint sie dann schön blau gefärbt und behält diese Farbe im Oxydations- und Reductionsfeuer bei.

Man erprobt eine mit Schwefelwasserstoff gefällte Flüssigkeit auf Kobalt direct mit Aetzammoniak, Cyanwasserstoffsäure und durch das Löthrohr;

Aetzammoniak bewirkt in Auflösungen von Kobaltoxyd oder Kobaltchlorid einen blauen Niederschlag, der sich in einem Ueberschuss von Ammoniak löst, besonders leicht, wenn die Flüssigkeit sehr sauer war, so dass beim Zusatz von Ammoniak viel Ammoniaksalz entsteht. Die Auflösung ist bräunlichroth (violett oder grün bei Anwesenheit von Nickel) gefärbt und wird beim Zutritte der Luft von der Oberfläche aus immer dunkler; durch Aetzkali wird sie nicht gefällt;

Cyanwasserstoffsäure. Wird die so eben erwähnte ammoniakalische Kobaltoxydlösung mit wässriger Cyanwasserstoffsäure bis zum Vorherrschen des Geruchs vermischt, so entsteht Ammonium-Kobaltcyanid, welches gelöst bleibt, und zwar auch dann, wenn man die Lösung mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt. Wenn in der Auflösung gleichzeitig Zink, Mangan und Nickel vorhanden sind, so werden diese unter diesen Verhältnissen als Cyanüre niedergeschlagen.

Löthrohr. Wird eine auf dem Oehre des Platindrathes geschmolzene Phosphorsalzperle in eine kobalthaltige Flüssigkeit getaucht, und dann in der Löthrohrflamme umgeschmolzen, so wird die Perle mehr oder weniger dunkelblau gefärbt. Ist die Lösung sehr verdünnt, so lässt man etwas davon eintrocknen und stellt die Probe mit dem Rückstande an.

Der Nickelniederschlag besteht aus Schwefelnickel, ist schwarz, in Alkalien und einem Ueberschuss von Schwefelammonium etwas löslich, daher die über dem Schwefelnickel stehende oder davon abfiltrirte Flüssigkeit schwarz gefärbt ist. Durch Salzsäure wird der Niederschlag nur sehr schwer gelöst, leichter durch Salpetersäure und noch leichter durch Königswasser. Die Auflösung ist grün. — Man erprobt eine mit Schwefelwasserstoff gefällte Flüssigkeit direct auf Nickelgehalt mit Aetzammoniak, Cyanwasserstoffsäure und kaustischem Kali.

Aetzammoniak, in ganz geringer Menge zu Nickellösungen zugesetzt, verursacht eine unbedeutende grüne Trübung, die durch einen geringen Ueberschuss von Aetzammoniak wieder verschwindet. Die Flüssigkeit erscheint nun blaue-färbt mit einem Stich in's Violette; bei Anwesenheit von Kobalt ist die Farbe grün;

Cyanwasserstoffsäure der ammoniakalischen Lösung bis zum Vorherrschen des Geruches zugesetzt, verursacht keine Trübung; wird aber jetzt eine Mineralsäure bis zur sauren Reaction zugesetzt, so entsteht ein gelblichgrüner Niederschlag von Nickeleyanür.

Aetzkali bringt in der ammoniakalischen Lösung einen apfelgrünen Niederschlag hervor.

In dem schwarzen Niederschlage können natürlicherweise alle durch Schwefelammonium aus sauren, mit Schwefelwasserstoff behandelten, Lösungen fällbaren Stoffe enthalten sein; nämlich Thonerde, Chromoxyd, Schwefelzink, Schwefelmangan, Schwefeluran, Schwefel-eisen, Schwefelnickel und Schwefelkobalt und ausserdem das eine oder das andere der oben erwähnten, in sauren Flüssigkeiten löslichen, und daraus durch Ammoniak oder Schwefelammonium unverändert fällbaren Salze.

Behufs der näheren Untersuchung sammelt man den Niederschlag in einem Filter, wäscht ihn mit Wasser, wozu man etwas Schwefelammonium zugesetzt hat, aus, bringt ihn endlich in ein Digerirkölbchen zurück, setzt verdünnte Kalilauge zu und digerirt bei Ausschluss der Luft eine Weile. Die Lösung wird abfiltrirt und der Rückstand nach Abfluss der Flüssigkeit, abermals mit Wasser, wozu man etwas Schwefelammonium zugesetzt hat, ausgesüsst. In dem alkalischen Filtrat ist das Chromoxyd und die Thonerde enthalten, wenn sie in dem schwarzen Niederschlage vorhanden waren. Wird die Lösung gekocht, so scheidet sich das Chromoxyd allmählig aus, nicht aber die Thonerde; diese wird erst abgeschieden, wenn man die alkalische Lösung mit Salzsäure neutralisirt und dann Aetzammoniak zusetzt.

Der vom Aetzkali nicht gelöste Rückstand in dem Filter wird in das Kölbchen zurückgegeben, mit Salzsäure übergossen und unter zuweiligem Zusatz von etwas chlorsaurem Kali erhitzt, bis die Schwarze Farbe verschwunden ist. Die Lösung wird mit Wasser verdünnt, filtrirt und nun mit Aetzammoniak übersättigt, wodurch Eisen- und Uranoxyd gefällt werden, wenn das eine oder das andere oder auch beide gegenwärtig sind. Durch Digestion mit zweifach kohlensaurem Kali, welches das Uranoxyd auflöst, nicht aber das Eisenoxyd, können beide getrennt werden. Die Gegenwart von Uranoxyd in der Lösung giebt sich dann durch die gelbe Farbe derselben zu erkennen. Um zu erkennen, ob das Eisenoxyd sonst rein von andern Basen (phosphorsauren Erdsalzen) ist, löst man den Niederschlag in wenig Salzsäure, setzt etwas Weinsteinsäure und darauf Aetzammoniak bis zur alkalischen Reaction zu — ist nur Eisen vorhanden, so bleibt alles klar, wo nicht, so entsteht ein weisser Niederschlag.

Die vom Eisenoxyd abfiltrirte ammoniakalische Lösung wird mit

phosphorsaurem Ammoniak versetzt, wodurch, bei Gegenwart von Mangan phosphorsaures Ammoniak - Manganoxydul niedergeschlagen wird.

Aus dem Filtrate wird das Nickeloxyd, wenn es vorhanden ist als grünes Hydrat durch kaustisches Kali gefällt. Beim Kochen der abfiltrirten alkalischen Lösung scheidet sich das Kobalt als Kobalthyperoxyd aus, das Zink bleibt gelöst und kann in dem alkalischen Filtrate durch Schwefelwasserstoff erkannt werden.

#### 8. Prüfung durch kohlen-saures Ammoniak.

§ 21. Eine Probe von der durch Schwefelwasserstoff von den dadurch fällbaren Metallen und durch Aetzammoniak oder Schwefelammonium von den dadurch fällbaren Substanzen getrennten Flüssigkeit, wofern nämlich die Gegenwart dieser Stoffe eine solche Trennung nothwendig machte, wird mit etwas basisch-kohlen-saurem Ammoniak versetzt und erwärmt;

a. keine Trübung zeigt die Abwesenheit von Baryt, Strontian und Kalk;

b. weisse Trübung verräth die Anwesenheit der einen oder der andern von den genannten alkalischen Erden.

Der Barytniederschlag besteht aus kohlen-saurem Baryt ist in einem Ueberschusse des Fällungsmittels, ebenso auch im kaustischen Kali unlöslich, löslich in Salzsäure unter Aufbrausen; die Lösung wird auch bei grossem Ueberschuss an Salzsäure und ebenso auch, wenn sie mit einer Kochsalzlösung versetzt worden ist, durch verdünnte Schwefelsäure weiss getrübt. Wird die salzsaure Lösung zur Trockne verdunstet, und der Rückstand mit wasserleerem Weingeist gekocht, so wird er nicht gelöst, und der darüber angezündete Weingeist brennt mit blass grünlichgelber Flamme. —

Eine Flüssigkeit kann auf Baryt direct mit verdünnter Schwefelsäure geprüft werden. Diese bringt nämlich in jeder barythaltigen Flüssigkeit einen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt hervor; weil aber Bleioxyd, Strontian und Kalk sich einigermaassen ähnlich verhalten, so muss, je nach dem diese Körper vorhanden sind oder sein können, die Probe mit gewisser Praction angestellt werden.

α. Prüfung im Allgemeinen: man versetzt eine kleine Menge von der Flüssigkeit mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, doch so, dass die dadurch bewirkte saure Reaction stark vorwaltet und setzt dann, wenn eine Trübung entstand, viel Wasser zu; — bei Anwesenheit von Baryt bleibt die Trübung unverändert;

β. Prüfung bei möglicher Anwesenheit von Bleioxyd; wenn nämlich die Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffwasser geschwärzt wird: man versetzt eine kleine Probe von der Flüssigkeit mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, setzt dann Wasser zu, wenn eine Trübung entstand, dann verdünnte Salzsäure und erhitzt das Gemenge bis zum

Sieden; das schwefelsaure Bleioxyd löst sich auf, nicht aber der schwefelsaure Baryt.

7. Prüfung bei möglicher Anwesenheit von Strontian und Kalk, wenn nämlich der Rückstand beim Eintrocknen einer kleinen Probe der Flüssigkeit mit einem Platindrath aufgenommen und in die Weingeistflamme gehalten, diese mehr oder weniger roth färbt: man versetzt eine kleine Probe von der Flüssigkeit mit etwas Kochsalzlösung und setzt dann einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu — eine weisse Trübung zeigt Baryt an, denn Strontian und Kalk werden unter solchen Verhältnissen nicht gefällt, weil schwefelsaurer Strontian und schwefelsaurer Kalk in der Kochsalzlösung gelöst bleiben.

Der Strontianniederschlag besteht aus kohlensaurem Strontian, ist in einem Ueberschuss des Fällungsmittels ebenso im kaustischem Kali unlöslich, löslich in Salzsäure unter Aufbrausen. Die Lösung wird auch bei starken Ueberschuss an Salzsäure durch verdünnte Schwefelsäure weiss gefällt und zwar bald wenn sie concentrirt, nur allmählig, wenn sie verdünnt ist. Wird die verdünnte Lösung vorher mit Kochsalzlösung vermischt, so bewirkt wenig stark verdünnte Schwefelsäure darin keine Trübung, wohl aber concentrirte Säure. — Wird die salzsaure Lösung eingetrocknet, so bleibt ein Salz zurück, welches in wasserleerem Weingeist sich löst (Unterschied vom Baryt) und die Flamme des darüber abgebrannten Weingeistes purpurroth färbt. Wird ein wenig von der weingeistigen Lösung mit Wasser vermischt und darauf ein Tropfen aufgelöste Kleesäure zugesetzt, so entsteht keine Trübung, (Unterschied vom Kalk). —

Mittelst verdünnter Schwefelsäure kann eine Flüssigkeit ebenfalls direct auf Strontian erprobt werden, wofern nämlich Baryt nicht vorhanden ist, dessen Anwesenheit die unmittelbare Prüfung jedenfalls unmöglich macht.

Der Kalkniederschlag besteht aus kohlensaurem Kalk, ist im Ueberschuss des Fällungsmittels, ebenso im kaustischen Kali unlöslich, löslich in Salzsäure unter Aufbrausen; die Lösung wird auch bei grossem Säureüberschuss durch concentrirte Schwefelsäure gefällt, jedoch nur wenn sie eine erhebliche Menge des Kalksalzes enthält, nicht aber, wenn sie verdünnt oder vorher mit Kochsalzlösung vermischt wird.

Beim Verdunsten der salzsauren Lösung bleibt ein Rückstand, welcher in absolutem Weingeist gelöst wird und dessen Flamme eine gelbrothe Farbe ertheilt. Wird etwas von der geistigen Lösung mit Wasser verdünnt und ein Tropfen aufgelöste Kleesäure zugesetzt, so entsteht eine weisse, in Essigsäure unlösliche Trübung. — Kleesäure ist auch das Reagens, dessen man sich bedient, um eine Flüssigkeit direct auf Kalk zu prüfen;

Kleesäure bringt nämlich in einer kalkhaltigen Flüssigkeit einen weissen Niederschlag von kleeurem Kalk hervor. Weil aber Bleioxyd, Baryt, Strontian sich einigermaassen äh-

oblich verhalten, so müssen diese, wenn sie vorhanden sind, vorher durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, so lange als diese noch eine Trübung veranlasst, entfernt werden. Die Flüssigkeit wird hierauf mit Ammoniak alkalisch gemacht und nun etwas Kleesäure zugesetzt.

Um einen durch kohlen-saures Ammoniak unter den obigen Verhältnissen hervorgebrachten Niederschlag gleichzeitig auf Baryt, Strontian und Kalk zu prüfen, löst man ihn in Salzsäure auf, dampft zur Trockne ein, zerreibt den Rückstand zu Pulver und digerirt es mit wasserleerem Weingeist. Das Ungelöste ist Chlorbaryum, welches nach geschehener Auflösung in Wasser leicht erkannt werden kann. Das Gelöste ist Chlorstrontium oder Chlorcalcium, oder beides zugleich. Man lässt den Weingeist verdunsten, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtrirt und nimmt davon zwei Proben; zu der einen setzt man verdünnte Schwefelsäure: eine nach kurzer Zeit entstehende Trübung zeigt Strontian; zu der zweiten Probe setzt man etwas Essigsäure und dann kleesäures Ammoniak: eine weisse Trübung zeigt Kalk.

#### 9. Prüfung durch phosphorsaures Ammoniak.

§ 22. Zu einer Portion von der durch kohlen-saures Ammoniak ungetrübt gebliebenen, oder nach dem Erwärmen vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit setzt man etwas phosphorsaures Ammoniak zu.

- a. Keine Trübung: zeigt die Abwesenheit der Talkerde;
- b. Eine weisse Trübung: beweist das Vorhandensein von Talkerde;

Der Talkerdeniederschlag besteht aus basisch-phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde, ist in caustischem und kohlen-sauren Ammoniak unlöslich, löslich in überschüssiger Säure. Wenn die Menge der vorhandenen Talkerde sehr gering ist, so ist anfangs kein Niederschlag sichtbar, rührt man aber nach einiger Zeit mit einem Glasstabe um, so werden weisse Striche an den Wandungen des Glases sichtbar.

#### 10. Prüfung auf Alkalien.

§ 23. Der Gang, welchen man, um auf Alkalien zu prüfen, einschlägt, ist verschieden, je nach den Umständen, nämlich:

I. Die fragliche Flüssigkeit erleidet weder durch Salzsäure, noch durch Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, noch durch kohlen-saures und phosphorsaures Ammoniak irgend eine Trübung oder Fällung.

- a. Man schüttet etwas von dem fraglichen Körper, wenn derselbe fest ist, oder wenn derselbe flüssig ist, man giesst mittelst eines langröhrigen Trichters etwas davon in ein Probircylinder und darüber mittelst desselben Trichters ein wenig concentrirte Aetzkalilauge.

Man zieht den Trichter mit der Vorsicht, dass die oberen Wandungen des Cylinders von der Lauge nicht benässt werden, zurück, bringt dann ein befeuchtetes rothes Lakmuspapier in die

Mündung des Probircylinders und erwärmt den Inhalt gelinde — wird das Papier gebläut, so ist in dem fraglichen Körper ein Ammoniumsalz vorhanden. Die Gegenwart des Ammoniaks giebt sich in diesem Falle auch durch den Geruch zu erkennen; ebenso durch einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab, den man über der Mündung des Cylinders hält — bei Vorhandensein von Ammoniumsalzen veranlasst das sich entwickelnde Ammoniak einen weissen Nebel um den befeuchteten Theil des Glasstabes herum. — Wenn der eben beschriebene Versuch kein Ammoniak ergeben hat, so schreitet man mit der fraglichen Substanz unmittelbar zu nachstehender Prüfung (b). Sind aber die Versuche affirmativ ausgefallen, so muss aus der in weiterer Untersuchung zu nehmenden Probe vorher das Ammoniak entfernt werden, was dadurch geschieht, dass man etwas von dem festen Salz oder von der eingetrockneten Lösung mit der dritthalbfachen Menge kohlen-saurem Baryt und Wasser zu einem Brei anrührt, diesen eintrocknet, darauf so lange erhitzt, als ammoniakalische Dämpfe entweichen, den Rückstand dann mit Wasser auszieht, den filtrirten Auszug mit verdünnter Schwefelsäure ausfällt, abermals filtrirt, eintrocknet und glüht. Blicke nichts übrig, so wäre die Flüssigkeit frei von jeder andern Basis, und die Untersuchung wäre somit in dieser Beziehung geschlossen. — Man kann auch, bevor man zu der eben beschriebenen umständlichen Procedur schreitet, unmittelbar versuchen, ob der ammoniakalische Körper nicht etwa schon an und für sich vollständig flüchtig ist, in welchem Falle man es lediglich mit einem flüchtigen Ammoniumsalze zu thun hätte.

b. Man löst die ammoniakfreie Substanz in ungefähr der zehnfachen Menge Wasser und unterwirft die Lösung in einzelnen Proben folgenden Prüfungen. Wenn der ammoniakfreie Körper ursprünglich flüssig ist, so ist es besser, um genau mit der Concentration der zu prüfenden Flüssigkeit bekannt zu sein, etwas davon einzutrocknen und den Rückstand mit der zehnfachen Menge Wasser aufzunehmen. Wenn der ammoniakfreie Körper ursprünglich stark alkalisch reagirt, so muss die Lösung vor der Prüfung bis zur merklich sauren Reaction mit Chlorwasserstoffsäure versetzt werden. Eine geringe alkalische Reaction ist ohne Belang. — Man prüft nun auf

Kali mit Weinstein-säure, Platinchlorid und dem Löthrohre.

α. Weinstein-säure in concentrirter Auflösung tropfenweis bis zur stark sauren Reaction einer kalihaltigen Flüssigkeit zugesetzt, veranlasst bald oder nach kurzer Frist die Bildung eines krystallinisch-körnigen Niederchlages von zweifach weinsteinsäurem Kali. In Natronsalzlösung entsteht nur dann ein Niederschlag, wenn die Flüssigkeit über  $\frac{1}{10}$  von dem Salz enthält, auch ist der Niederschlag mehr nadelförmig-krystallinisch. — Borsäure in erheblicher Menge verhindert die Entstehung des Kaliniederschlages.

β. Platinchlorid tropfenweis zu einer mit Salzsäure angesäuerten

kalihaltigen Flüssigkeit zugesetzt, bringt einen krystallinisch-körnigen blassgelben Niederschlag von Kalium-Platinchlorid hervor (vgl. S. 49.).

- γ. Löthrohr. Man lässt etwas von der Lösung eintrocknen, nimmt den Rückstand auf dem Oehre des Platindraths und hält es nahe an der Spitze der Löthrohrflamme — eine violette Färbung der äussern Flamme deutet auf Kali, doch tritt bei gleichzeitiger Anwesenheit von Natron diese Reaction nicht hervor, sondern wird von der gelben Farbe der Natronflamme verdeckt. Ausserdem darf nicht unberücksichtigt gelassen werden, dass, wenn die alkalische Basis mit Borsäure oder Phosphorsäure verbunden ist, die Flammenfärbung kaum sichtbar ist, wegen der Feuerbeständigkeit dieser Salze. Auch mit dem schwefelsauren ist diess der Fall, obwohl im mindern Grade. Man kann diesen Uebelstand dadurch beseitigen, dass man die neutrale Lösung mit Chlorbaryum ausfällt, die Mischung filtrirt, sodann mit kohlensaurem Ammoniak die geringe Menge von in Ueberschuss zugesetztem Barytsalz entfernt, abermals filtrirt, verdunstet, glüht und mit dem Glührückstand nun die Löthrohrprobe anstellt.

Natron mit antimonsaurem Kali und mit dem Löthrohre.

- α. Antimonsaures Kali in der 100fachen Menge Wassers gelöst (vgl. S. 43.) veranlasst in Natronsalzlösungen, welche übrigens frei von allen Erdsalzen sein müssen, einen krystallinischen Niederschlag von antimonsaurem Natron.

- β. Löthrohr. Natronsalze färben die äussere Löthrohrflamme orangellb (vgl. im Vorhergehenden sub γ.).

Lithion mit phosphorsaurem Natron und mit dem Löthrohre.

- α. Phosphorsaures Natron veranlasst in Lithionsalzlösungen, welche vorher durch etwas Ammonium alkalisch gemacht worden sind, allmählig einen flockigen Niederschlag von phosphorsaurem Natron-Lithion.

- β. Löthrohr. Lithionsalze färben die äussere Löthrohrflamme carminroth (vgl. im Vorherg. sub γ.). Gleichzeitige Anwesenheit von Natron lässt die Reaction nicht erkennen.

Gewisse alkalische Salze (z. B. Weinstein, Sauerkleesalz) sind in Wasser so wenig löslich, dass sich kaum hinreichend concentrirte Lösungen davon darstellen lassen. In solchem Falle kann man nicht umhin, das trockene Salz zu glühen, den Glührückstand in Wasser mit einem kleinen Zusatz von Salzsäure zu lösen, diese Lösung zu verdunsten und mit dem, was übrig bleibt, nun die obigen Versuche anzustellen.

2. Der fragliche Körper enthält irgend eine durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium fällbare Substanz oder auch Magnesia, nicht aber eine alkalische Erde allein.

Man vermischt die Auflösung des fraglichen Körpers mit etwa dreimal soviel Aetzbaryt, als darin an fester Substanz enthalten ist, und lässt die Mischung in einem Porcellanschälchen über der Wein-

geistlampe eintrocknen. Wenn ein Ammoniumsalz vorhanden ist, so giebt sich dieses jetzt schon durch den sich entwickelnden Geruch nach Ammoniak zu erkennen, und man muss die Erhitzung des Gemisches so lange unterhalten, als noch solche ammoniakalische Dämpfe sich entwickeln. Man kocht dann die Mischung mit Wasser aus, filtrirt und prüft das Filtrat, ob es beim Zusammenbringen mit Schwefelwasserstoff irgend eine Trübung erleidet, in welchem Falle man davon so lange zusetzt, als noch eine Fällung entsteht, und giesst dann das Ganze in ein Filter. Das Filtrat wird mit Schwefelsäure in Ueberschuss ausgefällt, abermals filtrirt, verdunstet, der Rückstand aber allmählig bis zum Glühen erhitzt, und dann weiter wie im Vorhergehenden verfahren.

3. Der fragliche Körper enthält eine alkalische Erde. Man fällt die Lösung heiss mit kohlenurem Ammoniak (nachdem man sich natürlicherweise zuvor durch eine Separatprobe von der An- oder Abwesenheit eines Ammoniaksalzes überzeugt hat), filtrirt, dampft das Filtrat zur Trockene ein, glüht, nimmt mit Wasser auf, filtrirt abermals und verfährt mit dem Filtrat wie unter I. b. angegeben

#### Ermittelung der Säuren und ihrer Stellvertreter.

##### 1. Erkennung der Metallsäuren.

§ 24. Zu den Säuren mit metallischer Grundlage gehören die Säuren des Arsen's (die arsenige und die Arsensäure), die Säuren des Antimon's (die antimonige und die Antimonsäure), die Chromsäure, die Säuren des Mangan's (die Mangan- und Uebermangansäure).— Ihre Ermittlung und Erkennung findet im Verlaufe der die Aufsuchung der Metallbasen bezweckenden Untersuchung statt.

##### 2. Erkennung der gasigen anorganischen Säuren.

§ 25. Zu den Säuren dieser Art gehören die Kohlensäure, die Hydrothionsäure, die schwefelige und die chlorige Säure.

Die Kohlensäure kann in einer Flüssigkeit frei nur in geringer Menge vorhanden sein und kommt in diesem Zustande nur bei Mineralwässern (vgl. § 73 c.) in Betracht. Die gebundene Kohlensäure aber giebt sich sogleich anfangs bei der Prüfung mit Salzsäure (§ 16) zu erkennen.

Die Hydrothionsäure ist, wenn sie frei vorhanden ist, sogleich am Geruch, und, wenn sie gebunden ist, an den beim Zusatz von Salzsäure sich entwickelnden Geruch erkennbar, und ausserdem in beiden Fällen an der schwarzen Trübung, welche dadurch in einer verdünnten Auflösung von essigsäurem Blei- oder Kupferoxyd hervorgerufen wird.

Die schwefelige Säure ist ebenfalls durch den Geruch, entweder unmittelbar oder bei der Prüfung mit Salzsäure erkennbar, und ausserdem an dem weissen Niederschlage, welche die saure oder durch etwas Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit, nachdem sie zuvor mit Chlorbaryumlösung versetzt und von dem möglicherweise dadurch bewirk-

ten Niederschläge abfiltrirt worden, in schwefelsäurefreiem Chlorwasser hervorbringt. Man vgl. noch § 9. Nr. 66.

Die chlorige Säure ist in gleicher Weise am Geruche bald, oder bei der Prüfung mit Salzsäure und an der bleichenden Wirkung (§ 16) erkennbar.

Es geht daher aus dem Mitgetheilten hervor, dass keine von diesen Säuren in einer geruchlosen sauren, oder auch in einer neutralen oder alkalischen Flüssigkeit enthalten sein kann, welche beim Zusatze von Salzsäure keinen Geruch entwickelt, auch schliessen diese drei Säuren einander gegenseitig sich aus; denn in einer Flüssigkeit, worin sich die eine befindet, kann die zweite und dritte nicht sein, und wieder umgekehrt. Ausserdem können in einer sauren Flüssigkeit gleichzeitig mit Hydrothionsäure und schwefeliger Säure nicht Chlor-, Jod- und Bromsäure enthalten sein.

### 3. Erkennung der nicht gasigen Säuren mit einfacher nicht metallischer Grundlage.

§ 26. Zu diesen Säuren sind zu zählen, die Schwefelsäure, die Phosphorsäure, Borsäure, Kleesäure, Salpetersäure, Chlorsäure, die Jod- und Bromsäure.

Sie verkohlen nicht. Die vier ersteren werden durch Schwefelwasserstoff (die Schwefelsäure im höchst concentrirten Zustande ausgenommen) und Chlorwasserstoff gar nicht zersetzt, geben mit den alkalischen Erden Verbindungen, welche in Wasser entweder ganz unlöslich oder doch schwer löslich sind, daher sie auch vor oder nach der Neutralisation mit einem in Wasser gelöstem Alkali, in Chlorcalciumlösung eine weisse Trübung und einen ähnlichen Niederschlag hervorbringen. Ihre Salze, auf glühende Kohlen gestreut, verpuffen nicht; entfärben auch freie Schwefelsäure haltige Indiglösung nicht. — Die vier letzteren werden durch Schwefelwasserstoff mehr oder weniger leicht vollständig zersetzt, geben sowohl mit den alkalischen, als auch mit den alkalisch-erdigen Basen mehr oder weniger leicht lösliche Salze, bringen daher in Chlorcalciumlösung keine Trübung hervor. Ihre Salze, auf glühende Kohlen gestreut, veranlassen eine Verpuffung, d. h. ein von Funken sprühen begleitetes Verbrennen der Kohle. Eine freie Schwefelsäure haltige Indiglösung damit zusammenbracht, wird entweder sogleich, oder bei gelindem Erwärmen entfärbt.

#### *Schwefelsäure.*

Die Erkennung der Schwefelsäure in einer Flüssigkeit oder in einem in Wasser löslichen Körper geschieht unter allen Verhältnissen am unzweideutigsten mittelst einer Auflösung von essigsaurem oder salpetersaurem Baryt. Man versetzt die fragliche Flüssigkeit mit einigen Tropfen von einer verdünnten Auflösung von einem der genannten Barytsalze\*), und fügt, wenn dadurch eine Trübung entstanden,

\*) Salpetersaurer und essigsaurer Baryt verdienen deswegen vor anderen Barytsalzen, z. B. salzsaurem Baryt, den Vorzug, weil sie in keinem Falle störende, von der Säure der Reagens herührende, Reactionen veranlassen können, wie diess z. B. mit dem salzsauren Baryt der Fall ist, wenn die zu prüfende Flüssigkeit Silber oder Quecksilberoxydul enthält.

verdünnte Salpetersäure in Uebermaass zu; eine permanente weisse Trübung zeigt die Gegenwart der gesuchten Säure an. Ist dagegen keine Trübung entstanden, oder ist die Anfangs entstandene Trübung beim Zusatze der verdünnten Salpetersäure wieder verschwunden, so ist keine Schwefelsäure gegenwärtig.

Ist der Körper, worin man Schwefelsäure erkennen will, der Hauptmasse nach ein chromsaures Salz, so kann die Gegenwart der Schwefelsäure erst nach der Zersetzung der Chromsäure deutlich erkannt werden. Diese Zersetzung wird aber am schnellsten durch Erhitzen einer Probe von dem Salz mit Salzsäure unter tropfenweisem Zusatz von Weingeist ausgeführt, worauf man dann unmittelbar die Prüfung mit Baryt vornehmen kann.

Die Anwesenheit einer Baryt- und Strontian-Verbindung in einer Flüssigkeit schliesst jedenfalls das Vorhandensein von Schwefelsäure aus, und bei Vorhandensein von Kalk und Blei können nur geringe Mengen von Schwefelsäure anwesend sein.

#### Phosphorsäure.

a. Die fragliche Flüssigkeit wird nicht gefällt durch Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, kohlen-saures und phosphorsaures Ammoniak. — Man neutralisirt die Flüssigkeit, wenn sie sauer ist, mit kohlen-saurem Natron, wenn sie alkalisch ist, mit reiner Salpetersäure und prüft:

α. mit Chlorcalciumlösung: Bei Vorhandensein von Phosphorsäure entsteht ein weisser Niederschlag, welcher in vielem Wasser unlöslich ist (Unterschied vom schwefelsauren und borsauren Niederschlag), ebenso auch in verdünnter Kalilösung, (Unterschied vom weinsteinsäuren Niederschlag) und in verdünnter Salmiaklösung, welche freies Ammoniak enthält (Unterschied vom citronsauren Niederschlag), sich aber in freier Essigsäure (Unterschied vom oxalsauren Niederschlag) und noch leichter in etwas freier Salzsäure (Unterschied vom schwefelsauren Niederschlag) sich auflöst.

β. mit salpetersaurer Silberoxydlösung: Bei Vorhandensein von Phosphorsäure entsteht ein hellgelber Niederschlag, welcher in freier Säure (Unterschied vom Jod- und Bromniederschlag) und freiem Ammoniak löslich ist. — Wenn die Flüssigkeit gleichzeitig Chlor-, Jod- und Bromalkalimetalle enthält, so kann man zwar den phosphorsauren Niederschlag dadurch trennen, dass man Salpetersäure zusetzt und abfiltrirt, aber nicht immer entsteht der phosphorsaure Niederschlag bei der Neutralisation der freien Säure mit Ammoniak wieder, weil das phosphorsaure Silberoxyd auch in salpetersaurem Ammoniak etwas löslich ist, daher kann man auch in einer Flüssigkeit, welche viel salpetersaures Ammoniak enthält durch salpetersaures Silberoxyd die Phosphorsäure nicht erkennen und ebenso auch nicht in Flüssigkeiten, welche viel von solchen Säuren enthalten, die die Silberlösung mit weisser Farbe niederschlagen.

Auch darf man nicht ausser Acht lassen, dass die geglühte

Phosphorsäure und ebenso die geglühten zweibasischen phosphorsäuren Alkalien die Silber-Lösung nicht mehr gelb, sondern weiss niederschlagen.

7. mit salpetersaurem Bleioxyd: Bei Vorhandensein von einem phosphorsäuren Alkali entsteht ein weisser Niederschlag von phosphorsaurem Bleioxyd, welches auch in vielem Wasser unlöslich ist (Unterschied vom Chlorblei), ebenso auch in Essigsäure (Unterschied vom Bernstein-, citron- und weinsteinsäuren Niederschlag), sich aber in verdünnter Salpetersäure auflöst (Unterschied vom schwefelsäuren Niederschlag). Characteristisch ist übrigens für den phosphorsäuren Niederschlag das Verhalten vor dem Löthrohr in der äusseren Flamme auf der Kohle: er wird nicht reducirt (Unterschied von allen organisch-säuren Bleiniederschlägen), sondern schmilzt zu einer Kugel, welche beim Erkalten ausgezeichnet krystallinisch erstarrt.

Wenn neben Phosphorsäure in einer Flüssigkeit noch mehre andere salpetersaure Bleioxyd fallende Substanzen enthalten sind, so ist, wie aus dem Mitgetheilten hervor geht, die Erkennung dieser Säure mittelst des genannten Reagens sehr schwierig, wenn nicht unmöglich.

8. mit ammoniakalischer Bittersalzlösung: Bei Vorhandensein von Phosphorsäure entsteht in allen Fällen ein weisser krystallinischer, leicht sich absetzender Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, welcher in Ammoniak und Ammoniaksalzen unlöslich ist, sich aber in freier Essigsäure und Salzsäure auflöst, und unter diesen Verhältnissen nur durch die Anwesenheit von Phosphorsäure veranlasst werden kann. Diese Reaction ist also bei gemengten Substanzen unter allen die zuverlässigste, da sie überdem es auch möglich macht, die vorhergehenden Reactionen rein zu erhalten, indem man nämlich zu diesem Behufe den gesammelten und ausgesüßten Niederschlag mit einer Auflösung von kohlsaurem Natron auskocht, die Abkochung filtrirt, mit reiner Salpetersäure neutralisirt und mit der so gewonnenen Flüssigkeit nun die Prüfung anstellt.

b. Die fragliche Flüssigkeit enthält Metallsäuren, aber sonst kein durch Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, kohlsaures und phosphorsaures Ammoniak fallbares Salz.

Die Säuren des Zinn's, Arsen's und Antimon's müssen vor der Prüfung durch Schwefelwasserstoff entfernt werden, indem man die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, dann mit etwas Salzsäure ansäuert und darauf Schwefelwasserstoffgas einleitet. Mit der vom Niederschlage abfiltrirten und mit kohlsaurem Natron neutralisirten Flüssigkeit lassen sich nun die im Vorhergehenden beschriebenen Prüfungen mit Chlorcalcium und einer ammoniakalischen Bittersalzlösung anstellen. — Die Chromsäure ist zur Anstellung dieser beiden Prüfungen nicht hinderlich. — Die Säuren des Mangan's werden durch Salzsäure zersetzt, und die manganchlorürhaltige Flüssigkeit wird nun, wie unter c angegeben, behandelt.

c. Die fragliche Flüssigkeit enthält keine Metallsäuren, wohl aber anderweitige durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällbare Metalle oder auch Thonerde.

Man versetzt eine Probe von der Flüssigkeit mit aufgelöstem kohlen-sauren Natron bis zur starken alkalischen Reaction, und kocht die Mischung 5—10 Minuten hindurch in einem Porcellanpfännchen über der Weingeistlampe. Wenn sich während des Kochens ammoniakalische Dämpfe entwickeln, so muss unter zuweiligem Ersatz des verdampfenden Wassers und Zusatz kleiner Portionen von kohlen-saurem Natron das Kochen fortgesetzt werden, bis bei starkem Ueberschuss an Natron kein Geruch nach Ammoniak mehr wahrgenommen werden kann. Man giesst die Abkochung in ein Filter, süsst mit kochendem Wasser aus, neutralisirt das kochende Filtrat mit Salpetersäure und nimmt nun mit der Flüssigkeit die im Vorhergehenden beschriebenen Prüfungen vor.

d. Die fragliche Flüssigkeit enthält weder Metallsäuren, noch basische Schwermetalloxyde, wohl aber alkalische Erden.

α. Die Flüssigkeit ist neutral oder alkalisch: Phosphorsäure kann in solchen Falle nicht vorhanden sein oder doch nur in höchst geringer Menge.

β. Die Flüssigkeit ist sauer: Man verfährt, wie in c angegeben.

*Borsäure.*

a. Der fragliche Körper enthält keine Basen:

Man lässt etwas von der Auflösung eintrocknen, wenn der Körper nicht an und für sich schon fest ist, rührt es mit Weingeist an und zündet diesen an — bei Gegenwart von Borsäure färbt sich die Flamme gelbgrün, besonders ist dies am Glasstabe, womit man umrührt, sehr deutlich erkennbar.

b. Der fragliche Körper enthält nur alkalische oder alkalisch-erdige Basen.

Man lässt etwas von der Auflösung eintrocknen, wenn der Körper nicht schon an und für sich fest ist, rührt es auf einem flachen Porcellanscherben mit einigen Tropfen Schwefelsäure, darauf mit etwas Weingeist an und entzündet dann das Gemisch. — Bei Anwesenheit von Borsäure erscheint die Flamme beim Umrühren sehr deutlich grün gefärbt. Durch Zugießen neuer Portionen Weingeist und Wiederanzünden lässt sich nach dem Verlöschen diese Erscheinung öfters wiederholen.

c. Der fragliche Körper enthält basische Schwermetalle.

Man vermischt etwas von der Auflösung mit aufgelöstem kohlen-sauren Natron bis zur alkalischen Reaction, kocht das Gemisch einige Minuten hindurch, filtrirt dann, lässt das Filtrat bis zur Trockene verdunsten und stellt nun mit dem Rückstande die obige Prüfung an.

*Kleesäure.*

a. Der fragliche Körper enthält keine Basen.

*α.* Man lässt etwas davon eintrocknen, wenn der Körper nicht schon trocken ist, und erhitzt auf Platinblech über der Weingeistlampe — Kleesäure verschwindet ohne kohligen Rückstand und ohne stechende saure Dämpfe auszustossen.

*β.* Man übergießt etwas von der festen Substanz in einem engen Probircylinder mit concentrirter Schwefelsäure und erwärmt gelinde — die Kleesäure wird ohne Schwärzung (falls sie nicht etwa eine andere organische Säure beigemischt enthält) und unter Aufbrausen in Kohlensäure und Kohlenoxydgas, welches sich entzünden lässt und mit blauer Flamme brennt, zerlegt.

*γ.* Man sättigt den Körper mit kohlen-saurem Natron und stellt nun mit der neutralen Flüssigkeit die unter b beschriebene Prüfung an.

b. Der fragliche Körper enthält nur alkalische Basen (Kali, Natron, Ammoniak).

Die Auflösung wird mit Aetzammoniak, wenn sie sauer ist, mit verdünnter Salzsäure, wenn sie alkalisch ist, neutralisirt und dann mit einigen Tropfen Chlorcalciumlösung versetzt — bei Vorhandensein von Kleesäure entsteht eine weisse Trübung und ein ähnlicher Niederschlag von klee-saurem Kalk, welcher in Ammoniaksalzen und in Essigsäure unlöslich ist. — Wird dieser Niederschlag gesammelt, getrocknet und geglüht, so wird er hierdurch in kohlen-sauren Kalk verwandelt, welcher sich nun in Essigsäure unter Aufbrausen löst. Wird er in einem engen Probircylinder mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so entsteht schwefelsaurer Kalk und die frei gewordene Kleesäure wird unter Aufbrausen in Kohlensäure und Kohlenoxydgas zerlegt, welches letztere Gas, wenn der Versuch nicht in zu kleinem Maasstabe angestellt wurde, sich entzünden lässt und dann mit blauer Flamme brennt.

c. Der fragliche Körper enthält alkalisch-erdige und metallische Basen.

Man versetzt die Auflösung mit aufgelöstem kohlen-saurem Natron bis zur alkalischen Reaction, kocht das Gemisch 5—10 Minuten lang, filtrirt, neutralisirt mit Salzsäure und unternimmt nun damit die obige Prüfung.

*Salpetersäure.*

a. Der zu untersuchende Körper enthält keine Basen oder ist sehr stark sauer.

*α.* Man bringt etwas davon in einem engen Probircylinder mit Kupferfeile zusammen. — Bei Gegenwart von Salpetersäure entwickeln sich rothe salpetrigsaure Dämpfe.

*β.* Man wirft einen grünen Krystall von schwefelsaurem Eisenoxydul hinein — bei Gegenwart von Salpetersäure färbt sich die Flüssigkeit um den Krystall herum dunkelbraun.

*γ.* Man tröpfelt zu einer Probe der Flüssigkeit 1—2 Tropfen Indiglösung und erwärmt gelinde — die blaue Farbe verschwindet, wenn die fragliche Flüssigkeit Salpetersäure enthält.

b. Der fragliche Körper ist ganz oder fast neutral, enthält aber keine basischen Schwermetalle:

α. Man lässt etwas von der Flüssigkeit eintrocknen, falls der Körper nicht schon an und für sich fest ist, und streut den festen Rückstand auf glühende Kohlen. — Bei Anwesenheit eines salpetersauren Salzes (aber auch eines chlor-, brom- und jodsauren) entsteht ein von Funkensprühen begleitetes Verbrennen.

β. Man schüttet etwas von dem festen Körper in einen engen Probircylinder, darüber etwas Kupferfeile, endlich ein wenig concentrirte Schwefelsäure und erwärmt gelinde. — Bei Anwesenheit von Salpetersäure entwickelt sich ein röthlich gelbes Gas.

γ. Man löst den festen Körper in möglichst wenig Wasser auf, fügt dazu dem Volum nach das 4fache an concentrirter Schwefelsäure und legt dann in diese Mischung einen Krystall von schwefelsaurem Eisenoxydul — bei Anwesenheit von Salpetersäure färbt sich die Flüssigkeit um den Krystall herum dunkelbraun.

δ. Man löst den festen Körper in wenig Wasser auf, fügt dazu 1—2 Tropfen Schwefelsäure und dann einen Tropfen Indigolösung — bei Anwesenheit eines salpetersauren Salzes (aber auch eines chlor-, jod- und bromsauren) verschwindet die blaue Farbe bei gelindem Erwärmen.

c. Der fragliche Körper enthält basische Schwermetalle.

α. Man lässt etwas davon eintrocknen, wenn der Körper nicht schon an und für sich fest ist, zerreibt den Rückstand fein, und erhitzt etwas davon in einem engen Probircylinder. — Es entwickeln sich röthlich gelbe Dämpfe von salpetriger Säure.

β. Man versetzt die Lösung mit aufgelöstem kohlen-saurem Natron bis zur alkalischen Reaction, kocht einige Minuten hindurch, filtrirt, neutralisirt das Filtrat genau mit Schwefelsäure, lässt verdunsten und stellt nun mit dem festen Rückstande oder mit der concentrirten Auflösung die im Vorhergehenden beschriebenen Versuche an.

#### Chlorsäure.

Die Chlorsäure dürfte wohl nur im Zustande eines chlorsauren Alkali's (chlorsaures Kali und Natron) Gegenstand der Aufsuchung werden und würde sich in solchem Falle gleich Anfangs bei der Prüfung mit Salzsäure (vgl. § 18 c.) zu erkennen gegeben haben. Enthält aber die auf Chlorsäure zu prüfende Flüssigkeit eine gefärbte Metallbase, welche die grüngelbe Färbung beim Vermischen mit Salzsäure nicht erkennen lässt, so muss der fragliche Körper mit kohlen-saurem Natron zersetzt, die filtrirte Lösung nach der Neutralisation mit Schwefelsäure eingedampft und der Rückstand nur durch Uebergiessen mit concentrirter farbloser Salzsäure geprüft werden.

Oder man fällt die neutralisirte Auflösung mit schwefelsaurem Silberoxyd genau aus, filtrirt, verdampft, glüht den Rückstand anhaltend, löst von Neuem in Wasser auf und prüft abermals mit Silberlösung — bei Anwesenheit von Chlorsäure entsteht wiederum eine Fällung von Chlorsilber.

*Jodsäure.*

a. Der fragliche Körper enthält nur alkalische Basen oder keine.

Man neutralisirt die stark verdünnte Lösung bei vorwaltendem Alkali mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction vermischt, dann mit dünnem Stärkekleister und setzt darauf allmählig Schwefelwasserstoffwasser oder schwefelige Säure zu. — Bei Anwesenheit von Jodsäure färbt sich die Mischung blau.

b. Der fragliche Körper enthält irgend ein basisches Schwermetall.

Man versetzt mit kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction, kocht die Mischung einige Minuten hindurch, filtrirt und versetzt das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction; man prüft jetzt in der vorhergehenden Weise.

*Bromsäure.*

a. Der fragliche Körper ist sauer oder alkalisch und enthält kein basisches Schwermetall.

Man neutralisirt mit kohlensaurem Natron, lässt etwas davon eintrocknen, wenn der Körper nicht an und für sich fest ist, und übergiesst den festen Rückstand in einem engen Probireylinder mit concentrirter farbloser Schwefelsäure und erwärmt gelinde — Bei Anwesenheit von Bromsäure entwickelt sich ein hyacinthroth gefärbtes Gas. — Bei Mitwesenheit eines Jodsauerstoff- und Jodhaloidsalzes ist diese Reaction natürlicher Weise nicht erkennbar. Man muss daher vorher das Jod beseitigen, was dadurch geschieht, dass man den alkalischen Körper stark glüht, den Rückstand in Wasser löst, die Lösung mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in wässriger schwefeliger Säure ausfällt, filtrirt, abermals mit kohlensaurem Natron neutralisirt, eindampft, und den Rückstand nun mit etwas Braunstein mengt und in einer Glasröhre mit Schwefelsäure erhitzt.

b. Der fragliche Körper enthält irgend ein basisches Schwermetall.

Man versetzt mit kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction, kocht die Mischung einige Minuten hindurch, filtrirt und versetzt das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction, verdampft und verfährt mit dem Rückstande wie oben.

#### 4. Erkennung der nicht gasigen Säuren mit zusammengesetztem Radicale (organische Säuren).

§ 27. Zu den minder seltenen Säuren dieser Gattung gehören Weinsäure, Traubensäure, Citronensäure, Aepfelsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Benzoesäure, Essigsäure und Ameisensäure. Sie bilden zwei Gruppen, nämlich sie sind entweder nicht flüchtig, d. h. sie können im freien Zustande für sich nicht unzersetzt verflüchtigt werden, oder sie sind flüchtig, und können im freien Zustande, ohne Zersetzung zu erleiden, verflüchtigt werden.

## A. Nichtflüchtige organische Säuren.

Dahin gehören von den obengenannten die Weinsteinsäure, Traubensäure, Citronensäure, Apfel- und Milchsäure. Auf Platinblech für sich erhitzt, verkohlen sie unter Ausstossung brenzlicher Dämpfe von mehr oder weniger stechend saurem Geruch. Sie sind in Wasser und wässrigem Weingeist ziemlich leicht löslich; die wässrige Auflösung der drei ersten wird durch Kalkwasser, welches man bis zur alkalischen Reaction zusetzt, entweder bald (Weinstein- und Traubensäure) oder erst beim Erhitzen (Citronensäure), oder gar nicht (Apfel- und Milchsäure) getrübt. — Einer verdünnten Eisenoxydlösung zugesetzt, verhindern sie die Fällung des Eisenoxyds bei späterem Zusatze von Alkali entweder dauernd, oder auf eine kurze Zeit (Milchsäure). — Die drei ersten Säuren sind in reinem Zustande leicht krystallisirbar, die Aepfelsäure schwierig, und die Milchsäure gar nicht.

*Weinsteinsäure und Traubensäure.*

a. Der fragliche Körper enthält keine Base.

$\alpha$ . Man löst in wenigem Wasser auf, oder wenn der Körper in verdünnter Auflösung vorliegt, man concentrirt die Auflösung durch Verdunsten und vermischt diese Lösung mit etwa ihrem gleichen Volum einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Kali, oder noch besser mit einer Auflösung von essigsaurem Kali, in der doppelten Menge Wasser. — Bei Anwesenheit von Weinsteinsäure entsteht ein körnig-krystallinischer Niederschlag von zweifach - weinsteinsaurem Kali. Traubensäure verhält sich ähnlich.

$\beta$ . Man versetzt die saure Lösung des fraglichen Körpers mit Kalkwasser bis zur alkalischen Reaction — bei Anwesenheit von Weinsteinsäure oder von Traubensäure entsteht sogleich eine weisse Trübung und ein ähnlicher Niederschlag, welcher in Essigsäure mehr oder weniger leicht löslich ist (Unterschied von der Kleesäure) und in Salmiaklösung entweder leicht (Weinsteinsäure) oder kaum löslich ist (Traubensäure).

b. Der fragliche Körper ist ein Salz mit alkalischer Basis.

$\alpha$ . Man löst etwas davon in möglichst wenigem Wasser auf, oder, wenn der Körper bei saurer Reaction schwierig löslich ist, in Salmiakgeist und setzt dazu etwa  $\frac{1}{4}$  dem Volum nach von einer concentrirten Auflösung von saurem-schwefelsaurem Kali. — Bei Anwesenheit von Weinsteinsäure oder Traubensäure entsteht bald oder nach kurzer Zeit ein krystallinischer Niederschlag.

$\beta$ . Man tröpfelt zu der neutralen wässrigen Lösung etwas aufgelöstes Chlorcalcium — bei Anwesenheit von Weinstein- oder Traubensäure entsteht ein weisser Niederschlag, welcher in kalter verdünnter Kalilauge auflöslich (Weinsteinsäure) oder nur unvollständig löslich ist (Traubensäure).

c. Der fragliche Körper enthält ein basisches Metall.

Man versetzt etwas davon mit kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction, kocht 5—10 Minuten hindurch, filtrirt, schlägt das Filtrat mit Schwefelammonium nieder, falls dieses eine Trübung verursacht, filtrirt abermals, verjagt das Ammoniak durch nochmaliges Kochen, und neutralisirt endlich [mit verdünnter Salzsäure; die Lösung concentrirt man durch Verdunsten und verfährt wie oben angegeben.

*Citronsäure.*

a. Der fragliche Körper enthält keine Basen.

α. Man löst in wenigem Wasser auf, oder, wenn der Körper in verdünnter Auflösung vorliegt, man concentrirt die Auflösung durch Verdunsten und setzt dazu eine essigsäure Kalilösung — Citronsäure veranlasst keine Fällung.

β. Man setzt zur sauren Auflösung Kalkwasser bis zur alkalischen Reaction — bei Anwesenheit von Citronsäure findet in der Kälte keine Trübung statt, wohl aber beim Erhitzen, welche beim Erkalten wieder verschwindet.

b. Der fragliche Körper ist ein alkalisches Salz.

Man löst in möglichst wenig Wasser auf, neutralisirt mit kohlensaurem Natron, wenn Säure vorwaltet, oder mit Salzsäure, wenn die Base vorherrscht, und prüft:

α. mit saurem schwefelsaurem Kali — Citronsäure erzeugt keinen Niederschlag

β. mit Chlorcalciumlösung: Citronsäure erzeugte einen weissen Niederschlag, welcher in Kalilauge unlöslich ist, von Salmiaklauge aber leicht aufgenommen wird.

c. Der fragliche Körper enthält eine Erde oder ein basisches Metalloxyd.

Man versetzt mit kohlensaurem Natron bis zur starken alkalischen Reaction, kocht einige Minuten, filtrirt, fällt mit Schwefelammonium, wenn dieses eine Trübung verursacht, filtrirt abermals, verjagt das Ammoniak durch nochmaliges Kochen, neutralisirt endlich mit verdünnter Salzsäure, lässt die Lösung durch Verdunsten concentriren und stellt nun damit die unter b beschriebenen Proben an.

*Aepfelsäure.*

Die Apfelsäure ist als nicht flüchtige organische Säure im Allgemeinen an ihrem Verhalten beim Erhitzen und gegen Eisenoxydlösung (vgl. S. 122) erkennbar, und von den vorhergehenden Säuren durch die Nichtfällbarkeit durch Kalkwasser und Chlorcalciumlösung (vgl. a. a. O.), von der nachfolgenden Milchsäure endlich dadurch unterschieden, dass die nicht allzuverdünnte Lösung derselben, sowohl in freiem als auch in neutralisirtem Zustande, durch eine Auflösung von essigsäurem Bleioxyd sogleich weiss gefällt wird. Der käsige Niederschlag (äpfelsaures Bleioxyd) backt beim Erhitzen der Flüssigkeit, worin er suspendirt ist, zusammen und wird zähe wie Harz; längere Zeit mit der Flüssigkeit stehen gelassen, wird es krystallinisch.

Enthält die Flüssigkeit, welche man auf Aepfelsäure prüfen will,

eine erdige Basis, oder ein Schwermetall, so muss sie mit kohlen-saurem Natron u. s. w. wie im Vorhergehenden bei der Weinstein- und Citronsäure angegeben, behandelt werden, die metallfreie Lösung dann mit verdünnter Salpetersäure neutralisirt, concentrirt, und wie oben angegeben, geprüft werden.

*Milchsäure.*

Die Milchsäure bildet den Uebergang von den nichtflüchtigen zu den flüchtigen organischen Säuren; sie wird beim Erhitzen nur theilweise verkohlt und zersetzt, verhindert die Fällung des Eisenoxyds durch Alkalien nicht dauernd und fällt weder im freien, noch im neutralisirten Zustande die Salze, deren Basis Bleioxyd oder eine alkalische Erde ist.

B. Flüchtige organische Säuren.

Es gehören dahin von den (S. 121) genannten, die Bernstein-säure, Benzoësäure, die Ameisen- und die Essigsäure. — Die beiden ersten sind in reinem Zustande krystallisirt, die beiden andern flüssig. Beim Erhitzen erleiden sie, nur wenn sie an fixe Basen gebunden sind, eine Verkohlung; im freien Zustande verdampfen sie daher auf Platinblech ohne Rückstand; auch findet keine Verkohlung statt, wenn ihre Salze mit Phosphorsäure angerührt, erhitzt werden. Einem Eisenoxydsalze zugesetzt, verhindern sie nicht die Fällung des Eisenoxyds durch Ammoniak, auch werden sie weder im reinen noch im neutralisirten Zustande durch Chlorcalciumlösung gefällt.

*Essigsäure und Ameisensäure.*

a. Die fragliche Flüssigkeit enthält keine Base.

α. Man erhitzt etwas auf Platinblech: beide Säuren verwandeln sich, ohne vorher einzutrocknen, vollständig in stechende saure, aber keineswegs ätzende Dämpfe, welche, wenn die Säure nicht allzu verdünnt ist, sich durch Annäherung eines brennenden Körpers entzünden lassen;

β. Man setzt zu einer Probe der sauren Flüssigkeit einige Tropfen salpetersaure Silberoxydlösung und erwärmt die Mischung — ist Ameisensäure vorhanden, so findet eine Reduction des Silberoxyds zu Metall statt und das Glas bedeckt sich mit einem grauen Ueberzuge von metallischem Silber.

γ. Man setzt zu einer Probe der sauren Flüssigkeit einige Tropfen von der grünen Lösung des mineralischen Chamaeleons (mangansaures Kali) zu — die Essigsäure färbt sich roth, die Ameisensäure erleidet keine dauernde Färbung;

δ. Man neutralisirt die saure Flüssigkeit mit kohlen-saurem Natron, doch so, dass noch eine geringe saure Reaction vorwaltet, und fügt dann von einer verdünnten Eisenoxydlösung zu — bei Anwesenheit beider Säuren findet keine Fällung statt, aber die Mischung färbt sich roth.

b. Der fragliche Körper ist ein Salz mit alkalischer oder auch alkalisch-erdiger Basis.

α. Man vermischt etwas von der Auflösung, welche, wenn sie sauer ist, vorher durch kohlen-saures Natron, oder wenn sie alkalisch ist, durch Salpetersäure neutralisirt wird, mit einigen Tropfen verdünnter Eisenoxydlösung — bei Vorhandensein von Essigsäure oder Ameisensäure färbt sich die Mischung roth.

β. Man dampft etwas zur Trockne ein, wenn der Körper nicht etwa schon ursprünglich fest ist, und übergießt den trocknen Rückstand in einem engen Probircylinder mit concentrirter Schwefelsäure und erwärmt gelinde — bei Anwesenheit von Essigsäure entwickeln sich angenehm sauer riechende Dämpfe; bei Vorhandensein von Ameisensäure entwickelt sich unter Aufbrausen Kohlensäure und Kohlenoxydgas, welches letztere Gas bei Annäherung eines brennenden Körpers sich entzündet und mit blauer Farbe brennt.

γ. Man setzt zu einer kleinen Probe des trocknen Rückstandes in einem kleinen Probircylinder einige Tropfen starken Weingeist und darauf etwas concentrirte Schwefelsäure und erwärmt gelinde — es entwickelt sich alsbald bei Vorhandensein von Essigsäure der angenehme Geruch nach Essigaether. Hat man ein aetherschwefelsaures Salz zur Hand, so lässt sich dieser Versuch noch zweckmässiger so anstellen, dass man die trockne Probe mit etwa der doppelten Menge von diesem Salz mengt und in einem Probircylinder erwärmt. War das Salz ein essigsaures, so wird Essigaether, war es ein ameisensaures, so wird Ameisenäther, an dem eigenthümlichen Arakgeruche erkennbar, entwickelt.

δ. Man löst etwas von dem Salze in Wasser auf, setzt verdünnte Schwefelsäure zu und darauf einige Tropfen Silberlösung und erwärmt — bei Vorhandensein von Ameisensäure wird das Silberoxyd zu Metall reducirt.

c. Der fragliche Körper enthält ein Schwermetalloxyd. Man versetzt mit kohlen-saurer Natronlösung bis zur alkalischen Reaction, kocht einige Minuten, filtrirt, neutralisirt mit verdünnter Schwefelsäure, verdunstet und stellt nun mit der concentrirten Flüssigkeit oder mit dem trocknen Rückstande die unter b. beschriebenen Proben an.

*Bernsteinsäure und Benzoësäure*

a. Der fragliche Körper enthält keine Base.

α. Man erhitzt etwas davon auf Platinblech über der Weingeistlampe — beide Säuren schmelzen und verdampfen vollständig in, zum Husten reizenden, entzündlichen Dämpfen. Gewöhnlich bleibt wohl ein schwarzer Fleck übrig, welcher aber doch bei Glühhitze leicht verschwindet. — Wenn der fragliche Körper eine Lösung war, so trocknet diese beim Erwärmen zuerst ein, der trockne Rückstand schmilzt dann und verhält sich wie oben angegeben.

β. Man neutralisirt mit Aetzammoniak und setzt neutrale Eisenoxydlösung zu; es entsteht ein voluminöser blassröthlich-brauner Niederschlag, die darüber stehende Flüssigkeit erscheint farblos;

γ. Man neutralisirt genau mit Kalilauge, concentrirt die Lösung, so genau wie möglich, theilt in 2 Portionen, und setzt zu der einen starken Weingeist, zu der andern 1—2 Tropfen Salpetersäure: das bernsteinsäure Alkali wird durch Weingeist gefällt, nicht aber das benzoesaure; aus dem benzoesauren Alkali fällt Salpetersäure die Benzoësäure als weisses krystallinisches Pulver, die Bernsteinsäure wird nicht abgeschieden.

b. Der fragliche Körper ist ein Salz mit alkalischer Basis.

Man neutralisirt, wenn die Säure vorherrscht mit Kalilauge, oder mit Salzsäure, wenn die Base vorwaltet, und prüft wie unter β und γ angegeben ist.

c. Der fragliche Körper ist ein Salz mit alkalischer oder metallischer Basis.

Man kocht mit kohlen-saurem Natron, filtrirt, und verfährt mit dem Filtrat, wie im Vorhergehenden angegeben ist.

#### 5. Erkennung der Haloidwasserstoffsäuren und der Haloidmetalle.

§. 28. Zu den minder selten vorkommenden Haloidwasserstoffsäuren gehören die Chlor-, Jod- und Bromwasserstoffsäure, dann die Fluorwasserstoffsäure und die Cyanwasserstoffsäure, endlich die Kieselfluor- und Cyaneisenwasserstoffsäure.

Sie verkohlen nicht, zerstören nicht die Farbe der Indiglösung, lassen, mit Ausnahme der Fluorwasserstoffsäure, die Chlorcalciumlösung ungetrübt, verdampfen auf Platinblech vollständig unter Bildung von ätzenden sauren Dämpfen, mit Ausnahme jedoch der Cyanwasserstoff- und Eisencyanwasserstoffsäure. — Die Cyanwasserstoffsäure verdampft zwar auch vollständig, aber die Dämpfe sind nicht ätzend sondern betäubend und von eigenthümlichem Geruch. Die Cyaneisenwasserstoffsäure wird zersetzt und hinterlässt einen eisenhaltigen Rückstand.

Sie geben mit den oxydirten Basen keine directe Verbindungen, sondern zersetzen sich damit wechselseitig und erzeugen damit die sogenannten Haloidsalze (vgl. Th. I. S. 26), welche, auf glühende Kohlen gestreut, nicht verpuffen und deren Lösung die blaue Farbe der freien Schwefelsäure haltigen Indigsolution nicht zerstört, auch Chlorcalciumlösung nicht trübt.

*Chlor-, Jod- und Bromwasserstoffsäure und deren Haloidsalze.*

a. der fragliche Körper enthält keine Base und reagirt stark sauer.

Man giesst etwas davon in einen Probircylinder, erwärmt und fügt darauf eine kleine Portion braunes Bleihyperoxyd hinzu — bei Vorhandensein von Chlorwasserstoffsäure wird das braune Oxyd weiss und Chlorgas gleichzeitig entwickelt, welches theils am Geruch,

theils an der grünlichgelben Farbe erkennbar ist. Durch sehr vieles Wasser wird das weisse Pulver (Chlorblei) aufgelöst. — Bei Vorhandensein von Bromwasserstoffsäure entwickelt sich ein hyacinthrothes Gas, und das weisse Pulver löst sich in vielem Wasser nicht auf. — Bei Vorhandensein von Jodwasserstoffsäure färbt sich die Mischung braun, beim Erhitzen entwickelt sich ein veilchenblaues Gas und das braune Bleihyperoxyd verwandelt sich in gelbes Jodblei.

b. der fragliche Körper enthält keine Base, ist aber nicht stark sauer.

Man prüft:

α. mit aufgelöstem salpetersauren Silberoxyd, wovon man 1—2 Tropfen zu der sauren Flüssigkeit zusetzt; — es entsteht ein weisser käsiger Niederschlag, welcher in Aetzammoniak, nicht aber in Salpetersäure löslich ist, wenn Chlorwasserstoffsäure vorhanden ist. (Jod-, Brom- und Cyansilber verhalten sich fast ähnlich; der Jod- und Bromniederschlag haben einen Stich ins Gelbliche, auch ist der erstere in Ammoniak äusserst wenig, der letztere schwer löslich.)

β. Mit aufgelöstem salpetersauren Quecksilberoxydul, wovon man 1—2 Tropfen zu der Probe zusetzt. — Bei Vorhandensein von Chlorwasserstoffsäure entsteht ein weisser Niederschlag von Quecksilberchlorür. (Der Jodniederschlag ist grünlich gelb, der Bromniederschlag gelblich weiss, der Cyanniederschlag grau.)

γ. Mit aufgelöstem essigsäuren Bleioxyd, indem man 1—2 Tropfen zu einer Probe der Flüssigkeit zusetzt — enthält die saure Flüssigkeit nur Chlorwasserstoffsäure, so entsteht kein oder nur ein sehr geringer weisser Niederschlag, welcher in vielem Wasser löslich ist. — Der Bromniederschlag ist auch weiss, aber in Wasser ganz unlöslich; der Jodniederschlag ist citrongelb.

δ. Man neutralisirt etwas von der sauren Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron, dampft zur Trockne ein, mischt den Rückstand mit etwas Manganhyperoxyd, übergiesst die Mischung in einem Probireylinder mit etwas Schwefelsäure, welche mit der Hälfte Wasser verdünnt ist, und erwärmt gelinde. — Bei Anwesenheit eines Chlorids entwickelt sich ein schwach gelblich grünes Gas von starkem Chlorgeruch. War ein Bromid vorhanden, so ist das Gas hyacinthroth, und violett bei einem Jodid.

ε. Man löst etwas von dem festen Körper in möglichst wenig Wasser auf, vermischt es mit ein wenig Stärkekleister und setzt dann Tropfenweise concentrirte Schwefelsäure zu — bei Anwesenheit von Jod färbt sich die Mischung röthlich blau, violett oder dunkelblau, je nach der Menge des Jods. Fehlt Jod und ist ein Bromid vorhanden, so färbt sich die Mischung bräunlich, bei Chlor nur blass gelblich (vgl. S. 24).

c. Der fragliche Körper ist ein Salz mit einem Alkali oder einem Erdmetall als Basis.

Die Prüfungen sind dieselben, welche im Vorhergehenden be-

schrieben worden sind, mit dem Unterschiede jedoch, dass zu den Prüfungen auf nassem Wege die Proben mit etwas verdünnter Salpetersäure bis zur merklich sauren Reaction versetzt werden. Für die Proben auf trockenem Wege wird ein Antheil, wenn er sauer reagirt, mit kohlensaurem Natron, wenn er alkalisch ist, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt.

d. Der fragliche Körper enthält Schwermetalle.

Man versetzt mit kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction, kocht 5—10 Minuten, filtrirt, versetzt das Filtrat mit reiner Salpetersäure bis zur sauren Reaction und stellt damit die unter b *a.* *β.* *γ.* beschriebenen Prüfungen an.

*Cyanwasserstoffsäure und Cyanhaloidsalze.*

a. Der fragliche Körper enthält keine Basen.

*a.* Man versetzt eine Probe von der fraglichen Flüssigkeit mit Aetzkalkilösung bis zur alkalischen Reaction und setzt dann fein geriebenes Quecksilberoxyd in kleinen Portionen zu — bei Anwesenheit von Cyanwasserstoffsäure verschwindet die rothe Farbe des Oxyds und es wird aufgelöst, daher die vom überschüssigen Quecksilberoxyd abfiltrirte Flüssigkeit beim Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser schwarz getrübt wird.

*β.* Man versetzt eine Probe der fraglichen Flüssigkeit mit Aetzkalkilösung bis zur alkalischen Reaction, fügt dann etwas schwefelsaure Eisenoxyd-oxydlösung zu und darauf Salzsäure bis zur sauren Reaction — bei Anwesenheit von Cyanwasserstoffsäure bleibt die Flüssigkeit von gebildetem Eisencyanür-cyanid blau gefärbt, welches sich nur langsam absetzt.

*γ.* Man tröpfelt zu einer Probe von der fraglichen Flüssigkeit etwas salpetersaure Quecksilberoxydullösung zu — bei Anwesenheit von Cyanwasserstoffsäure, färbt sich das Gemisch grau durch reducirtes Quecksilber. (Vgl. Th. I. S. 320).

b. Der fragliche Körper enthält eine alkalische oder alkalisch-erdige Base.

Man setzt kohlensaures Kali zu, so lange noch einige Trübung stattfindet, filtrirt ab und stellt mit dem Filtrate die beiden im Vorhergehenden beschriebenen Prüfungen an.

c. Der fragliche Körper enthält ein Schwermetall.

Man kocht mit einer Lösung von kohlensaurem Natron in geringem Ueberschuss einige Minuten hindurch, filtrirt, fügt zu dem Filtrate behutsam Schwefelwasserstoffwasser, so lange noch dadurch eine Trübung verursacht wird, und filtrirt abermals. Das Filtrat wird mit schwefelsaurer Eisenoxydul-oxydlösung bis zur Abstumpfung der alkalischen Reaction versetzt und darauf wieder Salzsäure bis zum Vorwalten der Säure zugefügt — die Gegenwart von Cyanwasserstoffsäure giebt sich durch Bildung von blauem Eisencyanür-cyanid zu erkennen.

*Eisencyanhaloidsalze.*

Von den Eisencyanhaloidsalzen sind mit weniger Ausnahme (z. B.

das Blei-Eisencyanid) nur diejenigen in Wasser mehr oder weniger leicht löslich, welche ein Alkalimetall als Basis enthalten. Ihre Gegenwart wird bei der qualitativen Analyse gleich anfangs bei der Prüfung mit Salzsäure an dem bläulich-grünen Niederschlag und dem Geruch nach Blausäure erkannt. Noch deutlicher geht dieses aber aus der Reaction gegen Eisenoxydul- und Eisenoxydlösung hervor. Es geben nämlich die gelben Eisencyanalkalimetalle mit Eisenoxydlösungen, und die rothen mit Eisenoxydullösungen einen tiefblauen Niederschlag.

*Fluorwasserstoffsäure und Fluorhaloidsalze.*

Die Fluorwasserstoffsäure lässt Silberoxyd- und Quecksilberoxydullösung ungetrübt, verursacht aber in einer Auflösung von essigsauerm Bleioxyd einen weissen nicht krystallinischen Niederschlag von Fluorblei, welches in freier Fluorwasserstoffsäure nicht löslicher ist, als in reinem Wasser. In Chlorcalciumlösung verursacht Fluorwasserstoffsäure ebenfalls einen Niederschlag von Fluorcalcium, welcher jedoch wegen seiner gallertartigen Beschaffenheit kaum sichtbar ist. Erst nach einem Zusatz von Ammoniak setzt er sich gut ab und bildet dann einen deutlich sichtbaren voluminösen Niederschlag. Am meisten charakterisirend ist es aber für die Fluorwasserstoffsäure, dass sie das Glas zersetzt und es durch Auflösen der Kieselsäure blind macht. — Von den Fluormetallen sind diejenigen, welche Kalium, Natrium, Ammonium, Aluminium, Silber, Quecksilber und Eisen und ausserdem mehre von den säuerungsfähigen Metallen als Basis enthalten, in Wasser löslich; diejenigen, welche Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Blei, Zink, Kupfer u. a. als Basis enthalten, sind unlöslich.

a. Der fragliche Körper enthält ein Alkalimetall als Basis.

α. Man neutralisirt mit kohlensaurem Natrum, wenn Säure vorwaltet, lässt zur Trockne verdunsten, zerreibt den trocknen Rückstand zum feinen Pulver, und dann mit Schwefelsäure, welche mit gleichviel Wasser verdünnt ist, zum Brei an. Diesen Brei breitet man auf eine Glasplatte aus, welche mit Wachs überzogen ist, und in welchem Ueberzuge man mit einem Körper, der das Glas nicht ritzen kann, Schriftzüge eingezeichnet hat. Nach einiger Zeit wird die Glasplatte gereinigt. Wenn Fluor vorhanden gewesen war, so erscheinen nun die in dem Wachsüberzuge eingezeichneten Schriftzüge in dem Glase eingätzt. — Wenn die zu untersuchende Probe nur sehr wenig beträgt, so setzt man etwas verdünnte Schwefelsäure bis zur sauren Reaction zu und lässt die Mischung bei gelinder Wärme in einem Uhrglase eintrocknen. Nach Wegnahme der Masse mit Wasser erscheint alsdann die innere Fläche matt.

β. Man rührt den Salzurückstand in einem kleinen Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure zum dünnen Brei an, bedeckt den Tiegel mit einer Glasplatte, deren untere Seite mit Wachs überzogen ist und worin ebenfalls auf die oben erwähnte Weise

Schriftzüge eingezeichnet sind. Man erwärmt den Boden des Tiegels gelinde, mit der Vorsicht, dass die Glasplatte nicht warm werde, nimmt dann die Platte hinweg und reinigt sie. -- Bei Vorhandensein von Fluor zeigt sich nun die oben erwähnte Erscheinung. Betrug die Probe nur wenig, so bemerkt man die Aetzung des Glases erst beim Anhauchen.

$\gamma$ . Man neutralisirt mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction, wenn das Alkali vorwaltet, und vermischt mit einer Auflösung von schwefelsaurer Magnesia. -- Wenn ein Fluormetall vorhanden ist, so entsteht ein Niederschlag von Fluormagnesium, welcher in Wasser unlöslich und in freier Säure kaum löslich ist. Wird dieser Niederschlag gesammelt, ausgesüsst, getrocknet und in einem Probircylinder mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so entwickelt sich ein ätzendes Gas, welches den obern Theil des Glases blind macht und ein in die Mündung des Glases gestecktes feuchtes Fernambukpapier gelb färbt. Wird der Niederschlag vorher mit etwas fein geriebenem Glase gemengt, dann mit Schwefelsäure übergossen und erhitzt, so entwickelt sich Kieselfluorgas, welches an der Luft dicke weisse Nebel bildet und an der Mündung des Cylinders Kieselsäure absetzt, die fest am Glase haftet.

b. Der fragliche Körper ist sauer und enthält eine alkalische Erde oder ein Schwermetall.

$\alpha$ . Man lässt eine Probe in einem Uhrglase bei gelinder Wärme eintrocknen und spült dann die Salzmasse mit Wasser aus; -- bei Vorhandensein eines Fluormetalls erscheint die innere Fläche des Glases mehr oder weniger matt.

$\beta$ . Man versetzt mit kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction, kocht einige Minuten hindurch, filtrirt, neutralisirt mit Schwefelsäure, lässt verdunsten, und stellt mit der concentrirten Flüssigkeit oder mit dem trocknen Rückstand die unter a.  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , beschriebenen Prüfungen an.

*Kieselfluorwasserstoffsäure und Kieselfluorhaloidsalze.*

Die Kieselfluorwasserstoffsäure (vgl. S. 7) ist eine saure Flüssigkeit ohne anderweitigen eigenthümlichen Geschmack und Geruch. Sie greift an und fresst das Glas nicht an; wird sie aber in Glas verdunstet, so erscheint letzteres angegriffen und matt, was daher rührt, dass die Säure während des Verdunstens theilweise zersetzt wird in Fluorkiesel, welcher zuerst verdunstet, und in Fluorwasserstoff, welcher das Glas zersetzt. Wenn man demnach prüfen will, ob eine Säure Kieselfluorwasserstoffsäure aufgelöst enthält, so braucht man bloss einen Tropfen davon auf einem Glase zu verdampfen und hierauf die Stelle mit Wasser abzuspuhlen, welches nun einen nicht wegzuwaschenden Fleck hinterlässt. Dasselbe findet statt, wenn eine Flüssigkeit ein Fluorkieselmetall enthält und dieselbe vor der Verdampfung mit Schwefelsäure oder selbst auch mit Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure vermischt wird. --

Die Kieselfluorwasserstoffsäure fällt nicht die salpetersaure Silber-

oxyd-, Bleioxyd- und Quecksilberoxydullösung, ebenso auch nicht die Chlorcalcium- und Chlorstrontiumlösung, wohl aber die Auflösung der Kali-, Natron- und Barytsalze. — Der Kaliumniederschlag ist gallertartig, durchscheinend und kaum erkennbar. Wird ein Kieselfluormetall in einem Probircylinder über der Weingeistlampe erhitzt, so wird es zersetzt und Fluorkieselgas ausgetrieben, welches an der Mündung des Cylinders, besonders wenn sie vorher mit Wasser benässt worden, Kieselsäure absetzt, die fest am Glase haftet.

γ. Der zu untersuchende Körper ist nur zum Theil oder gar nicht in Wasser löslich, aber frei von sogenannten indifferenten organischen Gemengtheilen.

§ 29. Der fragliche höchst fein gepulverte Körper wird so lange und zu wiederholten Malen mit neuen Portionen Wasser ausgekocht, bis eine Probe von der abfiltrirten Abkochung beim Verdunsten auf Platinblech keinen erheblichen Rückstand mehr hinterlässt. Nöthigenfalls setzt man die Erneuerung des Wassers so lange fort, bis es ungefähr das 400fache vom Gewichte der Probe beträgt. Mit der so gewonnenen Auflösung wird, wie im § 14 angegeben, verfahren. Der vom Wasser nicht aufgenommene Antheil wird in einem kleinen Kolben mit ungefähr der zehnfachen Menge Salzsäure von 1,12 über-gossen, damit allmähig bis zum Sieden erhitzt, und die Erscheinungen, welche sich hierbei sowohl im Kalten, als auch beim Erwärmen darbieten, genau beobachtet. Es kann nämlich stattfinden:

α. Entwicklung von Kohlensäure, in welchem Falle der geprüfte Körper ein in Wasser unlösliches kohlensaures Salz enthält; zu diesem letzteren gehören aber alle kohlensauren Salze mit erdiger und metallischer Basis.

β. Entwicklung von Schwefelwasserstoff, was von der Anwesenheit eines in Wasser unlöslichen oder schwerlöslichen, durch Salzsäure zersetzbaren Schwefelmetalles herrührt. Zu den ersteren gehören alle Verbindungen des Schwefels mit schweren Metallen, zu den letzteren die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen der alkalischen Erden; würde daher die Schwefelwasserstoffentwicklung durch die Anwesenheit eines dieser letzteren, z. B. von *Calcaria sulfurata*, verursacht, so müsste der wässrige Auszug beim Zusatz von Salzsäure ebenfalls Schwefelwasserstoffgas entwickeln. —

Zu den Verbindungen des Schwefels mit Schwermetallen, welche durch Salzsäure unter leicht bemerkbarer Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst werden, gehören besonders Schwefeleisen, Schwefelmangan, Schwefelzink, Schwefelcadmium und Schwefelantimon. Noch viele andere Schwefelmetalle werden zwar durch Salzsäure ebenfalls unter Schwefelwasserstoffentwicklung aufgelöst, jedoch so schwierig, dass die während des Kochens entweichenden Salzsäuredämpfe das Gas durch den Geruch nicht erkennen lassen.

γ. Entwicklung von Chlor: diese kann verursacht werden durch Manganhyperoxyd, rothes und braunes Bleihyperoxyd,

schwarzes Nickel- und Kobalhyperoxyd, gewisse iod- und bromsaure Salze, und ebenso durch gewisse chromsaure Salze, von denen die, welche Baryt oder ein Schwermetall zur Basis haben, in Wasser sehr schwer oder gar nicht löslich sind. Diese veranlassen erst beim Erhitzen eine wahrnehmbare Chlorentwicklung, wobei die Flüssigkeit sich allmähig grün färbt.

δ. Entwicklung von Blausäure. Diese findet statt, wenn der mit Salzsäure behandelte Körper ein in Wasser unlösliches Cyanmetall, wohin mit Ausnahme des Cyanquecksilbers, alle Verbindungen des Cyans mit schweren Metallen gehören, ist. —

Aber auch gewisse Alkalimetalle haltige Eisencyanüre sind in Wasser sehr schwer löslich und werden beim Erhitzen mit Salzsäure unter Entwicklung von Blausäure, aber gleichzeitig auch unter Abscheidung von Cyaneisen zersetzt. Die Eisencyanüre, welche Schwermetalle enthalten, werden durch Salzsäure auch in der Kochhitze sehr schwierig zersetzt und es ist der Geruch nach Blausäure nicht sehr wahrnehmbar. Auch durch Salpetersäure und Königswasser geht die Zersetzung sehr schwierig vor sich. (Vgl. S 134).

ε. Ausscheidung einer gallertartig aufgequollenen Masse: dann hat man es mit einer durch Salzsäure unter solcher Erscheinung zersetzbaren kieselsauren Verbindung zu thun. Wenn man die gallertartige Masse mit Wasser behandelt, so scheidet sich dann die Kieselsäure als leichte Flocken ab, und kann mit Hülfe des Filters von der sauren Flüssigkeit getrennt werden. Dass es Kieselsäure und nichts anderes sei, ergibt sich aus Folgendem: sie muss weiss sein, bei dem Glühen noch weisser werden, und eine leichte erdige Masse bilden. Mit concentrirter Salzsäure digerirt, muss diese nichts auflösen und nicht davon gefärbt werden. Auf Kohle vor dem Löthrohre mit gleichviel Soda geschmolzen, muss sie ein klares, farbloses Glas geben; und sowohl vor als nach dem Glühen mit einer hinreichenden Quantität aufgelösten kohleisuren Natrons gekocht, muss sie zur farblosen, beim Erhalten gelatinirenden Flüssigkeit vollkommen aufgelöst werden.

a. Die Salzsäure hat eine vollständige Lösung bewirkt. Man verdünnt mit der 20fachen Menge Wassers:

α. Es findet eine weisse Trübung statt; dann ist Antimon oder Wismuth vorhanden. Welches von beiden, erfährt man am schnellsten, wenn man zu einer kleinen Probe von der trüben Mischung auf einem Uhrglase etwas aufgelöste Weinsäure zufügt — die durch Antimon verursachte Trübung verschwindet, nicht aber die vom Wismuth herrührende. — Man filtrirt von dem Niederschlage ab, und verfährt mit dem klaren Filtrate, welches jedenfalls von der durch Wasser gefällten Metallverbindung noch eine geringe Menge zurückhält, wie in § 19. u. s. w. angegeben ist.

β. Es findet keine Trübung statt; dann ist kaum Antimon oder Wismuth vorhanden. Man verfährt wie in § 19 u. folg. angegeben.

b. Die Salzsäure hat den Körper scheinbar zersetzt, die Auflösung ist aber nicht klar.

α. Es hat sich darin eine weisse krystallinische Substanz abgesondert. Dies ist z. B. der Fall, wenn der mit Salzsäure behandelte Körper kohlen-sauren Baryt, kohlen-saures, gelbes, rothes oder braunes Bleioxyd war. Diese Niederschläge werden aber mehr oder weniger leicht gelöst, wenn man Wasser zusetzt und damit kocht. Das Chlorblei, nicht aber das Chlorbaryum, scheidet sich beim Erkalten aus der Auflösung theilweise in feinen platten Nadeln wieder ab, und kann dann leicht als solches erkannt werden, wenn man es in einem Filter sammelt und theils vor dem Löthrohre, theils mit Aetzkalklösung prüft. — Die durch Verdünnung und Kochen mit Wasser klar gewordene und von dem herauskrystallisirten Chlorblei abfiltrirte Flüssigkeit wird nun weiter wie in § 19 u. folg. angegeben geprüft.

β. Es hat sich in der salzsauren Flüssigkeit ein weisser pulveriger oder käsiger Niederschlag gebildet, welcher auch durch vieles Wasser weder in der Kälte noch in der Wärme aufgelöst wird. Dies wird z. B. der Fall sein, wenn der mit Salzsäure behandelte Körper eine Quecksilberoxydul- oder eine Silberverbindung war. Im ersten Falle ist der Niederschlag Quecksilberchlorür, im zweiten Silberchlorid. Behufs näherer Untersuchung sammelt man den Niederschlag in einem Filter, süsst ihn aus und prüft ihn dann mit Aetzammoniak. — Das Quecksilberchlorür wird grau, aber nicht aufgelöst; das Silberchlorid wird aufgelöst. — Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, welche wohl noch Quecksilberchlorid, aber kein Silber mehr enthalten kann, wird weiter wie § 19 u. s. f. angegeben geprüft.

γ. Es hat sich wie bereits S. 132 unter ε angegeben, gallertartige Kieselsäure abgeschieden. Man lässt die Lösung eintrocknen, befeuchtet den Rückstand mit etwas mässig verdünnter Salzsäure und nimmt ihn dann mit Wasser auf. — Die Kieselsäure bleibt als lockeres, weisses Pulver zurück. Mit der abfiltrirten Lösung wird, wie in § 19 u. s. f. angegeben, verfahren.

c Die Salzsäure scheint gar nicht oder doch sehr wenig auf den Körper einzuwirken.

Man setzt während des Kochens in kleinen Portionen chloresaurer Kali zu, bis zu etwa dem zehnten Theile der angewandten Säure. Wenn keine Chlorentwicklung mehr stattfindet, verdünnt man mit Wasser, und verfährt, wenn eine Auflösung stattgefunden, wie in § 19 u. s. f. angegeben.

Bei der Behandlung mit Salzsäure und chloresaurem Kali, welche man am zweckmässigsten in einem kleinen Porzellantiegel vornimmt, werden besonders die Schwefelmetalle, welche dem Angriffe der Salzsäure mehr oder weniger vollständig widerstehen (z. B. Schwefelzinn, Schwefelarsen, Schwefelquecksilber

Schwefelnickel Schwefelkobalt) aufgelöst, gleichzeitig aber auch der Schwefel in Schwefelsäure verwandelt, daher wenn Körper vorhanden sind, welche mit dieser unlösliche Verbindungen eingehen, letztere in der That auch gebildet werden. Die in Salzsäure unlöslichen Eisencyanmetalle werden auf diese Weise ebenfalls zersetzt und aufgelöst, aber doch schwierig und die Behandlung selbst ist durch die sich entwickelnden Chlordämpfe sehr lästig. Es ist daher jedenfalls vorzuziehen, solche Verbindungen durch Rösten in einer glühenden flachen Schale von Eisenblech vorher zu zerstören. Wenn sich keine Dämpfe mehr entwickeln, kocht man den Rückstand mit Wasser aus, wodurch das etwa vorhandene Alkali ausgezogen wird und in dieser wässrigen Lösung erkannt werden kann. Das vom Wasser nicht Aufgenommene lässt sich nun leicht in Salzsäure lösen. — Diese Behandlung ist auch für die in Salzsäure löslichen Eisencyanmetalle (z. B. Mangan-Eisencyanür, Cadmium-Eisencyanür) anwendbar. Dass man es aber mit Verbindungen dieser Art zu thun hat, erkennt man leicht, theils indem man etwas von dem fraglichen Körper in der an einem Ende verschlossenen Glasröhre erhitzt, — es werden ammoniakalische Dämpfe entwickelt — theils indem man etwas davon mit aufgelöstem kohlen-sauren Natron kocht, die Abkochung filtrirt, mit einer Säure neutralisirt und darauf etwas Eisenlösung zusetzt — es wird Berlinerblau niedergeschlagen. Auch daran sind sie erkennbar, dass beim Erhitzen mit Salzsäure und nachherigem Zusatz von chloresaurem Kali die Mischung sich dunkelgrün färbt.

d. Die Salzsäure hat weder für sich allein, noch in Verbindung mit chloresaurem Kali irgend eine Auflösung bewirkt, dann hat man es wahrscheinlich mit der einen oder der andern der nachfolgenden Substanzen zu thun.

Chlorsilber: es ist weiss oder grau, schmilzt auf der Kohle vor dem Löthrohre und wird endlich zu einem Silberkorn reducirt, welches als Silber leicht erkennbar ist; es ist in Aetzammoniak löslich, Schwefelwasserstoff schlägt aus dieser Lösung schwarzes Schwefelsilber nieder und in der darüber stehenden Flüssigkeit ist Chlorwasserstoffsäure enthalten.

Zinnoxid; ist weiss, schmilzt nicht auf der Kohle, giebt aber mit Soda und noch leichter mit Cyankalium Zinnkugeln;

Schwefelsaure alkalische Erden: sie sind weiss, schmelzen auf der Kohle schwierig, werden aber in der innern Flamme reducirt; der Rückstand bräunt feuchtes Curcumepapier und bringt auf einem benässen Silberblech einen braunen Fleck hervor. Mit einer Auflösung von kohlen-saurem Natron einige Zeit hindurch gekocht, werden sie theilweise zersetzt; die abfiltrirte alkalische Lösung giebt nach der Uebersättigung mit Salzsäure beim Zusatz von Chlorbaryum einen weissen Niederschlag. Wird der Rückstand auf dem Filter nach mehrmaligem Auswaschen mit erwärmter, stark verdünnter Salzsäure übergossen, das Filtrat eingetrocknet, zum feinsten Pulver zerrieben und dieses mit alkoholisirtem Weingeist übergossen, so nimmt dieser Chlor-

strontium oder Chlorcalcium auf und lässt Chlorbaryum ungelöst zurück, je nachdem der ursprüngliche Rückstand schwefelsaurer Strontian, Kalk oder Baryt war. Der Rückstand, wenn ein solcher vorhanden ist, wird in Wasser gelöst und mit Gypslösung auf Baryt geprüft; die weingeistige Lösung wird mit Wasser versetzt, der Weingeist verjagt, der Rückstand mit Essigsäure versetzt und dann mit Kleesäure geprüft. — Bei Vorhandensein von Kalk entsteht eine weisse Trübung durch Bildung von kleesaurem Kalk; nach dessen Abscheidung wird die Flüssigkeit eingetrocknet, der Rückstand, wenn ein solcher vorhanden ist, zuletzt geglüht, darauf etwas Salzsäure zugesetzt, abermals eingetrocknet aber nicht geglüht, endlich mittelst des Platindraths aufgenommen, und in die Flamme einer Weingeistlampe gehalten — bei Vorhandensein von Strontian wird die Flamme purpurroth gefärbt.

Schwefelsaures Bleioxyd: es ist weiss, schmilzt auf der Kohle in der äusseren Flamme zu einer klaren Perle, welche, wenn sie gesteht, milchweiss wird, und in der innern Flamme unter Brausen zu einem Bleikorn reducirt wird. Mit Aetzkalklösung gekocht, wird es aufgelöst, Schwefelwasserstoff fällt die Lösung schwarz, die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit enthält Schwefelsäure, giebt daher nach Uebersättigung mit Salzsäure beim Zusatz von Chlorbaryum einen weissen Niederschlag. — Das schwefelsaure Bleioxyd ist übrigens auch in Salzsäure nicht ganz unlöslich, besonders wenn man diese mässig verdünnt anwendet und die Probe damit kocht. Beim Erkalten scheidet sich Chlorblei aus, die klar abgegossene Flüssigkeit wird durch Chlorbaryumlösung getrübt. Wird die Flüssigkeit noch heiss in Schwefelwasserstoffwasser gegossen, so entsteht eine schwarze Fällung.

Fluorcalcium (Flusspath), ist weiss, grau, röthlich, grünlich u. s. w., schmilzt auf der Kohle sehr schwer, wird im Reductionsfeuer nicht alkalisch und auch nicht hepatisch, wird durch Kochen mit kohlenaurer Natronlösung nicht zersetzt, wohl aber beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure — es entweicht Fluorwasserstoffsäure (vgl. S. 129) und aus dem Rückstande nimmt Wasser schwefelsauren Kalk auf. — Wird Fluorcalcium höchst fein zerrieben mit Chlorwasserstoffsäure anhaltend gekocht, so wird etwas gelöst; die mit Aetzammoniak neutralisirte Flüssigkeit wird dann durch Kleesäure getrübt.

Kieselsäure und gewisse kieselsaure Verbindungen. Schmelzen für sich allein nicht, oder nur sehr schwierig, mit Soda aber zu einem klaren Glase. Zu feinstem Pulver zerrieben und in einem Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und so lange erhitzt, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen, werden die kieselsauren Verbindungen mehr oder weniger vollständig zersetzt. Salzsäure nimmt dann die basischen Bestandtheile daraus auf und lässt die Kieselsäure nebst dem unaufgeschlossenen Antheil der Verbindung zurück. — Die salzsaure Verbindung kann nun in gewöhnlicher Weise untersucht werden.

Chromoxyd ist grün, erleidet auf der Kohle keine Veränderung, wird auf Platindrath von Borax in der äussern und innern Flamme zu einem grünen Glase aufgelöst; mit Soda giebt es in der äussern

ein dunkelbraungelbes Glas, das bei der Abkühlung undurchsichtig gelb wird. Im Reductionsfeuer wird das Glas undurchsichtig und nach der Abkühlung grün; — das auf nassem Wege bereitete und nicht ge- glühte Chromoxyd ist in Salzsäure löslich. Aehnlich dem ge- glühten Chromoxyd widerstehen noch mehrere natürliche Chromoxydverbin- dungen der Einwirkung der Säuren, so z. B. der sogenannte Chrom- eisenstein, eine Verbindung von Chromoxyd mit Eisenoxydul, worin das Chromoxyd meistens theilweise durch Thonerde und Eisenoxyd ersetzt ist. Diese Mineralien können auch nach *H. Rose* durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali aufgeschlossen werden.

Graphit: ist schwarz zeigt auf der Kohle keine merkliche Ver- änderung und vermindert sich nur sehr langsam.

Kohle: ist schwarz, verglimmt vor dem Löthrohre bald und ver- schwindet;

Schwefel: verbrennt mit blauer Flamme und unter Verbreitung des Geruchs nach schwefeliger Säure.

δ. Der fragliche Körper ist fest und metallisch.

§ 30. Bei Untersuchung einfacher und gemengter (legirter) Me- talle auf nassem Wege gebraucht man als Lösungsmittel am zweck- mässigsten Salpetersäure von 1,22 spec. Gew., denn unter den minder seltenen Metallen werden die meisten durch diese Säure entweder oxydirt, oder oxydirt und aufgelöst. Es werden nämlich:

weder oxydirt noch aufgelöst: Gold und Platin;

oxydirt aber nicht aufgelöst; Zinn und Antimon;

oxydirt und aufgelöst: Silber, Quecksilber, Kupfer, Blei, Wis- muth, Cadmium, Zink, Eisen, Nickel, Kobalt.

a. *Das Metall ist durch Salpetersäure oxydirbar.*

Behufs der qualitativen Untersuchung werden 15 — 20 Grane von der grob gepulverten oder zu Blech ausgehämmerten Legirung in ei- nem kleinen Glaskolben mit ungefähr dem 12fachen Gewichte reiner Salpetersäure von 1,22 übergossen und über der Weingeislampe oder im Sandbade so lange gelinde erwärmt, als noch eine Einwirkung sicht- bar ist, welche an den sich entwickelnden röthlichgelben Dämpfen erkannt werden kann. Wenn, nachdem solche Einwirkung aufgehört hat, noch unoxydirtes Metall vorhanden ist, muss man von Neuem etwas Sal- petersäure zusetzen und abermals erhitzen. Nach vollendeter Oxydation wird mit der Erwärmung überhaupt noch so lange fortgefahren, bis die Flüssigkeit mindestens bis zur Hälfte verdunstet ist. Enthielt die Legirung Blei in erheblicher Menge, so finden sich Krystalle von salpetersaurem Blei am Boden, welche sich jedoch rasch beim Zu- satze von Wasser wieder auflösen; enthielt sie Antimon, so findet sich ebenfalls salpetersaures Antimonoxyd am Boden, aber dieses löst sich beim nachherigen Zusatze von Wasser nicht auf; enthielt sie Zinn, so ist dieses in weisses Zinnoxidhydrat verwandelt, welches sich ebenfalls nicht auflöst. Ist die Lösung daher klar, so fehlen die beiden letzteren Metalle in der Legirung.

Man bringt nun einen Tropfen von der klaren Flüssigkeit mittelst des Glasstabes auf einem Uhrglase mit etwas Wasser zusammen; findet

eine Trübung statt, so ist Wismuth vorhanden. Ist dieses nun der Fall, und die Lösung ist auch durch ausgeschiedenes Antimonoxyd und Zinnoxid trübe, so verdünnt man sie mit Wasser, wozu  $\frac{1}{4}$  Salpetersäure zugesetzt ist, lässt klar absetzen, und giesst soviel auf ein Filter klar ab, als sich, ohne gleichzeitig eine erhebliche Menge von dem Bodensatz mit zu giesen, thun lässt. Das Kölbchen mit diesem Bodensatz ( $\alpha$ ) wird zur nachherigen näheren Untersuchung bei Seite gestellt. Die wismuthhaltige saure Lösung wird zur Verjagung der überschüssigen Salpetersäure in einem Porcellanschälchen so weit wie möglich, aber nicht bis zur Trockene verdunstet und dann mit ungefähr der 20fachen Menge destillirten Wassers verdünnt, wobei der grösste Theil des Wismuths als basisches Salz sich abscheidet. Die trübe Flüssigkeit wird filtrirt.

Wenn Wismuth fehlt, ist natürlicher Weise die Verdünnung mit verdünnter Salpetersäure überflüssig und man verdünnt geradezu mit Wasser und filtrirt dann vom Zinn- oder Antimonoxyd ab. — Ebenso ist der Zusatz von verdünnter Salpetersäure nicht nöthig, wenn zwar Wismuth, aber weder Antimon, noch Zinn vorhanden sind, die ursprüngliche Lösung also klar ist, oder doch beim Zusatz von wenigem Wasser klar wird.

Wenn die Legirung geringe Mengen von Gold oder Platin enthielt, so bleiben diese nach der Behandlung mit Salpetersäure ungelöst zurück, und müssen dann mit Königswasser gelöst werden. — Man darf indess nicht unbeachtet lassen, dass Platin, wenn es mit Silber legirt ist, in die salpetersaure Auflösung mit eingeht.

Die antimon- und zinnfreie, auch vom grössten Theile des Wismuths, wenn solches nämlich vorhanden gewesen war, durch Verdünnen mit Wasser befreite Flüssigkeit, wird nun geprüft auf:

**Blei**, indem man etwas davon auf einem Uhrglase mit einem Tropfen Schwefelsäure zusammenbringt — bei Vorhandensein von Blei entsteht eine weisse Trübung durch Bildung von schwefelsaurem Bleioxyd. Wenn diese Probe die Anwesenheit von Blei erwiesen hat, so ist es gut, zu der ganzen Lösung so lange verdünnte Schwefelsäure zuzusetzen, als noch eine solche Trübung stattfindet, und nach einer Weile zu filtriren.

**Silber**: zu einer Probe von der bleifreien Flüssigkeit setzt man etwas Chlorwasserstoffsäure zu — bei Vorhandensein von Silber entsteht ein weisser käsiger Niederschlag von Chlorsilber. — Ist Silber vorhanden, so wird die ganze Probe vollständig ausgefällt und darauf filtrirt;

**Quecksilber**: man lässt einen Tropfen von der Lösung auf blankes Kupfer fallen und reibt ihn nach einer Weile mit weichem Papier ab — war Quecksilber vorhanden, so erscheint das Kupfer oberflächlich amalgamirt. — Um das Quecksilber zu entfernen, versetzt man die Flüssigkeit mit eben so viel concentrirter Schwefelsäure, als das Metall betrug, lässt eintrocknen, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und erwärmt die Flüssigkeit eine Zeitlang mit etwas arsenisaurem Natron, wodurch das Quecksilber metallisch abgeschieden wird.

**Kupfer**: man bringt auf einem Uhrglase etwas von der Flüssig-

keit mit einem Tropfen aufgelöstem Kalium-Eisencyanür zusammen — bei Vorhandensein von Kupfer entsteht eine röthliche Trübung. Hat sich auf diese Weise die Anwesenheit von Kupfer ergeben, so entfernt man es vor der weiteren Prüfung folgendermaassen: man versetzt, um die Salpetersäure auszutreiben, die Lösung mit ungefähr so viel concentrirter Schwefelsäure, als das in Untersuchung genommene Metall betrug, lässt vollständig zur Trockene verdunsten, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und setzt eine Auflösung von Jod in wässriger schwefeliger Säure so lange zu, als noch dadurch etwas gefällt wird. Der weisse Niederschlag ist Kupferjodür, und die darüberstehende Flüssigkeit ist kupferfrei.

Wenn die Legirung ursprünglich Wismuth enthielt, so ist in der kupferhaltigen Flüssigkeit noch etwas davon enthalten, kann aber von der Ausfällung des Kupfers leicht dadurch entfernt werden, dass man die verdünnte schwefelsaure Lösung zuerst mit ein wenig Salzsäure und dann mit einer zur Sättigung der freien Säure ausreichenden Menge aufgelösten essigsäuren Natrons vermengt, wodurch alles Wismuth als basisches Chlorwismuth abgeschieden wird. Nach der Filtration kann nun die schwefelige Säure haltige Jodlösung zugesetzt werden.

Cadmium: man bringt eine Probe von der kupferfreien Flüssigkeit, woraus man durch Aufkochen alle schwefelige Säure entfernt hat, falls sie nämlich behufs der Ausfällung des Kupfers damit behandelt worden war, mit Schwefelwasserstoffwasser zusammen — bei Anwesenheit von Cadmium entsteht eine gelbe Trübung. Wenn diese Prüfung die Gegenwart von Cadmium erwiesen hat, so unterwirft man die gesammte Flüssigkeit der Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas, filtrirt und entfernt aus dem Filtrate den überschüssigen Schwefelwasserstoffgas durch Aufkochen.

Eisen: man kocht die Flüssigkeit, nachdem man, um das etwa vorhandene Eisen auf die höchste Oxydationsstufe zu bringen, ein wenig Königswasser zugesetzt hat, verdünnt mit wenigem Wasser und setzt Ammoniak in Ueberschuss zu. — Wenn Eisen vorhanden war, entsteht ein flockiger brauner Niederschlag von Eisenoxydhydrat, welcher, nachdem er in einem Filter gesammelt und ausgesüsst worden ist, leicht als solches erkannt werden kann.

Nickel: man versetzt die ammoniakalische Lösung, welche bei Vorhandensein von Nickel blau und bei Vorhandensein von Kobalt rosenroth gefärbt erscheint, mit Aetzkalklösung — das Nickel wird als Nickeloxydhydrat mit apfelgrüner Farbe gefällt.

Kobalt: die nickelfreie Flüssigkeit wird gekocht, wodurch Kobaltoxyd mit brauner Farbe gefällt wird und als solches von dem Löthrohr leicht erkannt werden kann.

Zink: die gekochte und filtrirte Flüssigkeit wird mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt — ist Zink vorhanden, so fällt es als weisses Schwefelzink nieder.

Der Bodensatz *a*, welcher Zinnoxid oder Antimonoxid, oder auch beide zugleich enthält, wird, wenn kein Wismuth vorhanden ist, mit reinem Wasser, wenn aber Wismuth vorhanden ist, mit salpetersäure

haltigem Wasser ausgesüsst und darauf mit Salzsäure digerirt, wobei Antimonoxyd, wenn es vorhanden ist, aufgelöst wird, und an dem beim Eintröpfeln der Lösung in Schwefelwasserstoffwasser entstehenden orangeröthen Niederschlag erkannt werden kann. Was nach wiederholtem Auskochen mit Salzsäure zurückbleibt ist Zinnoxid und kann vor dem Löthrohre als solches erkannt werden. Wenn man etwas von dem auf solchem Wege reducirten Zinn in wenig Salzsäure löst, und zu dieser Lösung ein Tropfen aufgelöstes Goldchlorid zutröpfelt, so färbt sich die Mischung purpurbraunroth.

*b. Das Metall wird von Salpetersäure entweder gar nicht, oder nur äusserst wenig angegriffen.*

Man digerirt das fein ausgeschlagene Metall in einem kleinen Kolben mit einem Gemisch aus 3 Theilen Salzsäure von 1,12 und 1 Theil Salpetersäure von 1,22, verdünnt nach vollkommener Auflösung mit Wasser und filtrirt vom etwa ausgeschiedenen Chlorsilber ab. Das Filtrat wird bis nahe zur Trockne verdunstet, der Rückstand darauf mit Weingeist von 75 Proc. aufgenommen, wodurch Chlorblei ungelöst zurückbleibt, wenn die Legirung Blei enthielt, und schlägt aus der weingeistigen Lösung Platin mit einer Auflösung von Chlorkalium in rectificirtem Weingeist als Kalium-Platinchlorid nieder. Die geistige Flüssigkeit wird darauf mit etwas Salzsäure und Kleesäure versetzt und abermals verdunstet, wobei das Gold, wenn es vorhanden ist, sich metallisch abscheidet. Die vom Gold geschiedene Flüssigkeit wird mit einer Auflösung von essigsauerm Natron versetzt, um das Wismuth, wenn es gegenwärtig ist, in unlösliches basisches Chlorwismuth zu verwandeln. Aus der wismuthfreien Lösung kann nun das Kupfer mittelst einer schwefelige Säure haltigen Jodlösung als Kupferjodür niedergeschlagen werden. Man verfährt hierauf weiter, wie im Vorhergehenden S. 138 angegeben ist.

§31. b. Der zu untersuchende Körper ist eine anorganische Verbindung oder ein Gemeng solcher Verbindungen, mit Einschluss der organischen Säuren und Alkalien und sichtbar mit Einmengungen neutraler organischer Stoffe.

Wenn entweder das äussere Ansehen oder die Seite 82 angegebenen Mitteln die Gegenwart neutraler organischer Beimischungen in der zu untersuchenden Flüssigkeit ergeben haben, so muss der Aufsuchung der darin enthaltenen metallischen Bestandtheile eine jene Beimischungen zerstörende Behandlung mit kräftigen chemischen Agentien vorangehen; weil man aber hierbei Gefahr läuft, auch solche chemische Gebilde zu zerstören, deren Ermittlung ebenfalls Zweck der Untersuchung ist, wie z. B. die organischen Säuren und Alkalien überhaupt und ausserdem die flüchtigen anorganischen Säuren; so ist es nothwendig, die Aufsuchung dieser letzteren vor der der metallischen Grundlage, welche keine Zerstörung erleiden können, vorzunehmen. Das Verfahren, welches im Nachfolgenden als zweckmässigstes zur Ausführung einer solchen Untersuchung vorgeschrieben ist, erfordert Phosphorsäure und Kalk als unentbehrliche Hilfsmittel; man kann daher nicht umhin, bevor man zu der Untersuchung selbst schreitet,

die fragliche Flüssigkeit einer vorläufigen Prüfung auf diese beiden Körper zu unterwerfen.

Man versetzt zu diesem Behufe einen kleinen Antheil von der Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron in Ueberschuss, lässt zur Trockene verdunsten, erhitzt die trockene Masse in einem kleinen Porcellantiegel bei Luftzutritt bis zum Glühen, kocht den Rückstand mit Wasser aus, filtrirt, neutralisirt mit Salzsäure und prüft endlich mit einer freies Ammoniak enthaltenden Auflösung von salzsaurer Ammoniak-Bittererde auf Phosphorsäure. Das vom Wasser nicht Aufgenommene wird mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, sodann filtrirt, das Filtrat mit Aetzammoniak neutralisirt und successiv mit Schwefelammonium und einer Auflösung von schwefelsaurem Kali gefällt, wenn das eine oder das andere von diesen Reagentien oder auch beide darin Fällungen verursachen. Die klare Flüssigkeit wird endlich mit oxalsaurem Ammoniak auf Kalk geprüft. — Nach diesen vorläufigen Versuchen wird zur weiteren Untersuchung geschritten.

a. Reagirt die Flüssigkeit sauer und kann folglich freie flüchtige Säuren enthalten: so unterwirft man sie der Destillation aus dem Chlorcalciumbade in einem Destillationsapparate von Glas. Die Menge der abzudestillirenden Flüssigkeit richtet sich nach der Consistenz des ursprünglichen Gemisches und kann bald mehr, bald weniger betragen. — Das Destillat wird mit Lackmuspapier geprüft; es reagirt:

a. neutral, dann war die geprüfte Flüssigkeit frei von flüchtigen Säuren, mit Ausnahme etwa von Kohlensäure, Hydrothionsäure, Blausäure, deren saure Reaction im verdünnten Zustande zu unbedeutend ist, als dass sie mittelst Lackmuspapier erkannt werden könnte. Man erkennt die erstere durch Kalkwasser, die zweite durch salpetersaures Silberammoniak, die dritte endlich wie S. 128 angegeben;

β. sauer, dann muss darin irgend eine flüchtige Säure enthalten sein, als Hydrothionsäure, Blausäure, Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure, welche einzeln, wie unter den betreffenden Rubriken § 28 angegeben, erkannt werden können.

Hat die Flüssigkeit kein sauer reagirendes Destillat geliefert, oder sich in letzterem überhaupt keine flüchtige Säure vorgefunden, so wird sie von Neuem mit einem Zusatze von Phosphorsäure, wie im Nachfolgenden (b) angegeben, der Destillation unterworfen.

b. Reagirt die ursprüngliche Flüssigkeit nicht sauer, so wird sie mit soviel reiner wässriger Phosphorsäure versetzt, dass eine starke saure Reaction vorwaltet, und das Gemisch hierauf in ähnlicher Weise wie oben (a) behandelt. — Das Destillat reagirt:

a. neutral: dann enthielt die geprüfte Flüssigkeit keine gebundene flüchtige Säure;

β. sauer: die geprüfte Flüssigkeit enthält gebundene flüchtige Säuren, welche durch die Phosphorsäure ausgetrieben worden sind, vgl. a. a. β.

c. Der Rückstand von der Destillation mit Phosphorsäure wird mit soviel zu einer dünnen Milch abgelöschtem gebranntem Marmor innig gemischt, dass eine deutliche alkalische Reaction vorherrscht,

dann wird noch so lange aufgelöster essigsaurer Kalk zugesetzt, als noch dadurch in einer abfiltrirten Probe von der Flüssigkeit eine Trübung entsteht, das Gemisch hierauf abermals der Destillation unterworfen und das Destillat mit geröthetem Lackmuspapier geprüft.

α. Keine Veränderung verräth die Abwesenheit von Ammoniak überhaupt.

β. Bläuung kann kaum von etwas Anderem als von Ammoniak herrühren, was sich, wie in § 00 angegeben, näher ermitteln lässt.

d. Der Rückstand von der Destillation wird, falls er nicht schon consistent genug ist, im Wasserbade bis zur Consistenz eines Syrups verdunstet, dieser mit dem 4 — 5fachen Volum absoluten Weingeist's innig vermischt und die Mischung eine Zeitlang im Wasserbade digerirt. Man giesst hierauf das Ganze in ein Filter und lässt, indem man den Trichter mit einer Glasplatte wohl bedeckt, so vollständig als möglich abfließen. Das geistige Filtrat wird mit etwas Essigsäure bis zur sauren Reaction vermischt und darauf im Wasserbade der Weingeist abgedampft. Der wässerige Rückstand wird mit etwas weisser Magnesia angerührt, um die etwa vorhandenen Pflanzenalkalien auszuscheiden, die Mischung nach einiger Zeit in ein Filter gegossen, der Absatz darauf mit kaltem Wasser gut ausgesüsst und zur näheren Untersuchung mit g bezeichnet, bei Seite gestellt. Das Abgeflossene wird zu dem vom Weingeist aus dem Destillationsrückstande nicht Aufgenommenen zurückgegeben.

e. Dieser eben erwähnte, vom Weingeist nicht aufgenommene Rückstand wird sorgfältig aus dem Filter herausgenommen, das Abwaschwasser des Magnesianiederschlages zugefügt, mit heissem Wasser verdünnt, dann auf dasselbe Filter zurückgegossen, das Ungelöste zu wiederholten Malen mit heissem Wasser ausgesüsst und auf dem Filter gut abtropfen gelassen.

Die vermischten Filtrate werden bis zur Syrupsdicke verdunstet, der Rückstand mit höchst rectificirtem Weingeiste durch Schütteln innig vermischt, die Mischung in einem verschlossenen Gefässe absetzen gelassen, die klare geistige Flüssigkeit abgegossen, verdunstet und der Rückstand im Porcellantiegel geglüht\*).

Die geglühte Masse wird mit Wasser aufgenommen und der filtrirte Auszug geprüft auf

α. kohlen-saures Alkali mittelst gerötheten Lackmuspapieres: wird letzteres gebläuet, so enthielt die ursprüngliche Flüssigkeit

\*) Bevor man den Rückstand vom alkoholigen Auszug glüht, dürfte es nicht unzweckmässig sein, ihn mittelst Schwefelwasserstoffwassers auf Quecksilber zu prüfen; denn fände sich solches darin, so müsste es in der ursprünglichen Flüssigkeit als Cyanquecksilber enthalten gewesen sein, die einzige in Wasser lösliche Quecksilberverbindung, welche durch Aetzkalk nicht zerlegt wird. Der gleichzeitige Nachweis von Cyan würde die Sache ganz ausser Zweifel setzen. — Ein Erglimmen und Verpuffen des Rückstandes beim Glühen würde für die Gegenwart von salpetersaurem Natron sprechen, welches in Weingeist löslich ist; doch könnte es auch salpetersaurer Kalk sein, entstanden durch Zerlegung eines in der ursprünglichen Flüssigkeit enthaltenen salpetersauren Metallsalzes durch den Aetzkalk.

ein alkalisches Salz, dessen Basis sich jetzt in Verbindung mit Kohlensäure in der alkalisch reagirenden Flüssigkeit vorfindet und deren Individualität auf die Art ermittelt wird, dass man die Flüssigkeit bis zum schwachen Vorwalten der sauren Reaction mit Salpetersäure versetzt und dann der freiwilligen Verdunstung überlässt. Die Krystallform des erstarrten Salzes entscheidet über die Beschaffenheit des Alkalis.

Fehlt in der Flüssigkeit die alkalische Reaction, so enthielt die ursprüngliche Flüssigkeit kein alkalisches Salz, ausser etwa ein salzsaures, welches durch Phosphorsäure nur unvollständig, durch reinen und durch essigsauren Kalk gar nicht zerlegt wird:

β. Jod. Man vermischt einen Theil des Auszuges mit dünnem Stärkekleister und fügt dann tropfenweise concentrirte Salpetersäure zu: eine röthliche, violette oder blaue Färbung giebt die Anwesenheit eines Jodalkalimetalles (jodwasserstoffsäuren Salzes) zu erkennen;

γ. Chlor. Die Anwesenheit eines Chlormetalles (salzsauren Salzes) in der fraglichen Flüssigkeit wird sich zwar bereits durch das Vorhandensein von Salzsäure in dem Producte von der Destillation mit Phosphorsäure ergeben haben; eine nochmalige Prüfung am gegenwärtigen Orte kann aber zur weiteren Bestätigung dienen, denn niemals wird die Zerlegung des vorhandenen salzsauren Salzes durch die Phosphorsäure so vollständig gewesen sein, dass in dem gegenwärtigen Producte nicht noch eine erkenntliche Menge davon enthalten wäre, und überdem könnte es auch der Fall sein, dass sich das gegenwärtige Product als salzsäurehaltig bewies, obgleich in dem Destillate nichts davon sich vorgefunden. Ein solcher Erfolg würde bei späterer Auffindung von Quecksilber als Beweis für die Anwesenheit des letzteren im Zustande von Quecksilberchlorid (Aetzsublimat) gelten können, da bekanntlich diese Quecksilberverbindung der zersetzenden Einwirkung der Sauerstoffsäuren, somit auch der Phosphorsäure, widersteht, folglich keine Salzsäure entwickelt wird, wenn beide Körper gemeinsam der Destillation unterworfen werden. — Die Prüfung selbst wird in gewöhnlicher Weise ausgeführt durch Zusatz von Silberlösung zu einem Antheile der mit verdünnter Salpetersäure übersättigten Flüssigkeit: ein weisser, käsiger durch Aetzammoniak löslicher Niederschlag giebt das Vorhandensein von Chlor oder vielmehr einem Chlormetalle zu erkennen.

f. Der vom Weingeiste nicht aufgenommene Antheil von wässrigen Auszuge des Kalkniederschlags kann von salzigen Verbindungen nur noch bernstein- und benzoësauren Kalk und die der Zersetzung durch Phosphorsäure entgangenen salpetersauren Alkalien enthalten. Man übergiesst diesen Rückstand von Neuem mit starkem Alkohol, wozu man soviel verdünnte Schwefelsäure zusetzt, dass das Gemisch stark sauer reagirt, bringt Alles durch Schütteln in gegenseitige innige Berührung, filtrirt ab und lässt in gelinder Wärme verdunsten:

die Bernstein- und Benzoesäure, wenn die eine oder die andere vorhanden ist, werden in der, einer jeden derselben eigenthümlichen Krystallform sich abscheiden, und können ausserdem noch unzweifelhaft erkannt werden an der diese Säuren charakterisirenden eigenthümlichen Reaction, welche der mit verdünntem Aetzammoniak genau neutralisirte Rückstand nach dem Verdunsten des Alkohols durch neutrale Eisenchloridlösung erleidet, wenn eine von den genannten Säuren vorhanden ist (vgl. S. 125).

Die möglicherweise vorhandenen salpetersauren alkalischen Salze, welche sich, wie schon erwähnt (e), in dem vom Alkohol nicht aufgenommenen Rückstande befinden, werden erkannt, wenn ein kleiner Theil von diesem letzteren auf Platinblech eingetrocknet und zuletzt bis zum Glühen erhitzt wird: es verbrennt in solchem Falle unter Funkensprühen. Wenn dieser Versuch affirmativ ausgefallen, und man wünscht, die Individualität des salpetersauren Alkalis zu bestimmen, so muss man den Rest von dem, was vom Alkohol nicht aufgelöst worden, mit Wasser aufnehmen, filtriren und dem freiwilligen Verdunsten überlassen. Die Form der Krystalle entscheidet über die Art des salpetersauren Alkalis.

g. Der durch Weingeist (d) und heisses Wasser (e) nicht aufgenommene Kalkniederschlag, welche die eine oder die andere der mit Kalk unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen eingehenden Säuren enthält, nämlich Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borsäure, die Säuren des Arsens, Weinstein- und Citronsäure, und worin gleichzeitig auch die in der ursprünglichen Flüssigkeit möglicherweise enthalten gewesen, durch Phosphorsäure und Aetzkalk fällbaren Basen, als Baryt, Magnesia, Thonerde, und sämtliche basische schwere Metalloxyde, vorhanden, sind, wird in einer Porcellanschale mit Wasser übergossen, bis zum Sieden erhitzt und so lange unter Umrühren reine Salzsäure zugesetzt, als noch eine Verminderung des Ungelösten stattzufinden scheint.

h. In die im Vorhergehenden erhaltene salzsaure Auflösung wird Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet, und die Flüssigkeit zur Ablagerung des etwanigen Niederschlages an einem warmen Orte durch 24 Stunden hingestellt. Ist nach Verlauf dieser Zeit keine Fällung entstanden, so fehlen alle durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle (Quecksilber, Kupfer, Blei, Wismuth, Cadmium, Zinn, Antimon, Arsen, Gold, Platin); gegenfalls wird der Niederschlag sorgfältig gesammelt, ausgesüsst, mit Vermeidung allen Verlustes in ein Porcellanschälchen gespült, die Flüssigkeit über der Weingeistlampe bis zum Sieden erhitzt und dann tropfenweise so lange von der Mischung aus 1 chlorsaurem Kali, 10 reiner Salzsäure und 20 Wasser zugesetzt, bis alles aufgelöst ist, und nur noch etwas Schwefel von reiner gelber Farbe ungelöst vorhanden ist. Man fährt hierauf mit dem Erhitzen fort, bis aller Geruch nach Chlor verschwunden, verdünnt dann den Rest mit etwas Wasser, filtrirt und leitet Schwefelwasserstoffgas in das Filtrat:

α. Ein gelber Niederschlag kann durch die Gegenwart von Cadmium, Zinn oder Arsen verursacht sein. — Der Cadmium-

niederschlag erscheint sogleich, ist orange gelb, in kohlen-saurem, ätzendem und geschwefeltem Ammoniak unlöslich. Der Zinn-niederschlag ist sehr blassgelb, in kohlen-saurem Ammoniak un-löslich, leicht löslich aber in Schwefelammoniumflüssigkeit. Der Arsenniederschlag ist citrongelb, bildet sich langsam, schneller wenn die mit Schwefelwasserstoff angeschwängerte Flüssigkeit allmählig bis nahe zum Sieden erhitzt wird, und ist in kohlen-saurem und ätzendem Ammoniak löslich.

*a.* Ein orangerother Niederschlag verräth Antimon; er ist unlöslich in kohlen-saurem Ammoniak, leicht löslich in Schwefelammoniumflüssigkeit.

*β.* Ein mehr oder weniger dunkeler Niederschlag kann alle durch Schwefelwasserstoff aus sauren Flüssigkeiten fällbare Metalle enthalten, und wird wie oben S. 98 näher angegeben, geprüft.

*i.* Die saure Flüssigkeit, welche durch Schwefelwasserstoff ausgefällt worden<sup>\*)</sup>, wird in kleinen Antheilen geprüft auf

*a.* Baryt mit Gypsauflösung: eine weisse Trübung verräth die Anwesenheit des Baryts;

*β.* Schwefelsäure, wenn nämlich kein Baryt vorgefunden worden, mit Chlorbaryumlösung: eine weisse Trübung giebt die Anwesenheit von Schwefelsäure zu erkennen.

Nach diesen Versuchen wird nun der übrige Theil der sauren Flüssigkeit in einer Porcellanschaale bis zum Sieden erhitzt, dann so viel aufgelöstes kohlen-saures Natron zugesetzt, dass eine schwache alkalische Reaction bemerklich wird, darauf filtrirt, der Niederschlag mit kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet, in einem Probirkolben mit Weingeist übergossen und dazu verdünnte Schwefelsäure in geringen Uedermasse zugemischt, was man daran erkennt, dass nach halbstündigem Digeriren in der Wärme ein mittelst eines Glasstabes herausgenommener Tropfen von der abgeklärten Flüssigkeit in verdünnter Chlorbaryumlösung eine permanente Trübung verursacht. Man giesst hierauf das Ganze auf ein Filter, wäscht mit reinem Alkohol ab und prüft die alkoholige Flüssigkeit auf Borsäure, Weinstein- und Citronsäure, wie oben unter S. 103 angegeben.

*k.* Der in dem oben beschriebenen Versuche vom schwefelsäure-haltigen Alkohol nicht aufgenommene Antheil des durch kohlen-saures Natron bewirkten Niederschlages wird mit reinem Wasser ausgekocht, zu der Abkochung so viel Chlorwasser zugemischt, dass der Geruch vorherrscht, dann abermals bis zum Verschwinden allen Chlorgeruches gekocht, filtrirt und das Filtrat, nachdem es mit Aetzammoniak neutralisirt worden, mit Schwefelammonium geprüft:

*a.* keine Reaction zeigt unbedingt die Abwesenheit von Thonerde, Zink, Mangan und Eisen; von Talkerde aber nur in dem Falle wenn ein nachheriger Zusatz von phosphorsaurem

<sup>\*)</sup> Sollte die Flüssigkeit noch sehr gefärbt erscheinen, so erhitzt man sie bis zum Sieden und setzt in kleinen Antheilen von der oben (h) erwähnten Chlor-mischung unter fortwährendem Sieden zu, bis alle Farbe verschwunden.

Ammoniak ebenfalls ohne Wirkung ist, gegenfalls, d. h. wenn durch das letztere Reagens in der vom Schwefelammonium nicht getrübbten Flüssigkeit eine weisse Fällung hervorgebracht wird, ist Magnesia vorhanden.

*β.* Eine weisse Trübung kann durch Talkerde, Thonerde, Zink und Mangan verursacht sein. — Man unterscheidet diese einzelnen Stoffe folgendermassen:

*αα.* Talkerde: man versetzt einen Antheil von der Flüssigkeit mit einem Ueberschusse von Schwefelammoniumflüssigkeit, filtrirt ab und setzt zu dem Filtrate phosphorsaures Ammoniak: ein weisser Niederschlag verräth die Anwesenheit der Talkerde,

*ββ.* Thonerde: man versetzt einen Antheil von der Flüssigkeit mit verdünnter Aetzkalklösung im Uebermasse, schüttelt alles wohl untereinander, erwärmt, giesst auf ein Filter, neutralisirt das Filtrat mit Salzsäure und setzt dann Aetzammoniak hinzu: ein weisser gelatinöser Niederschlag giebt das Vorhandensein von Thonerde zu erkennen.

*γγ.* Zink: man versetzt einen Antheil von der Flüssigkeit mit verdünnter Aetzkalklauge im Uebermasse, schüttelt das Gemisch wohl untereinander, erwärmt, filtrirt und vermischt das Filtrat mit Schwefelwasserstoffwasser: eine weisse Trübung kann nur durch das Vorhandensein von Zink verursacht werden.

*δδ.* Mangan: man schmilzt eine Sodaperle auf dem Oehre eines Platindraths, taucht diese dann in die fragliche Flüssigkeit, und erhitzt sie hierauf in der äussern Flamme des Löthrohrs: das Mangan giebt sich durch eine grüne Färbung der Perle zu erkennen.

*γ.* Eine schwarze Trübung giebt die Anwesenheit von Eisen zu erkennen, doch können einem solchem Niederschlage auch die von Thonerde, Talkerde, Zink und Mangan herrührenden weissen Niederschläge beigemischt sein. Um dieses zu ermitteln, fällt man die Flüssigkeit mit einem Ueberschusse von Aetzammoniak, filtrirt ab und leitet Schwefelwasserstoff in das Filtrat: ein weisser Niederschlag ist Schwefelzink, wenn er auf einem Filter gesammelt weiss bleibt; er ist Schwefelmangan, wenn er schwarzbraun wird. Die von dem Schwefelmetalniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthält Talkerde, wenn phosphorsaures Ammoniak darin eine weisse Trübung verursacht. Enthielt die Flüssigkeit Thonerde, so findet sie sich mit dem Eisen in dem durch Aetzammoniak bewirkten Präcipitat und kann darin, wie unter § 20. c. angegeben, erkannt werden.

*h.* Nach allen diesen Versuchen bleibt nur noch übrig, den von der Salzsäure nicht aufgenommenen Antheil des Kalkniederschlages zu untersuchen übrig, wenn nämlich ein solcher vorhanden. Derselbe kann Chlorsilber und Quecksilberchlorür enthalten, entstanden durch Einwirkung der Salzsäure auf in der Flüssigkeit enthalten gewesene

Silber- und Quecksilberoxydulverbindungen. Man übergiesst diesen Rückstand in einem Medicinglase mit verdünnter Aetzammoniakflüssigkeit, digerirt das Gemisch unter öfterem Umschütteln eine Zeitlang in gelinder Wärme, giesst hierauf die abgelagerte Flüssigkeit klar auf ein Filter ab, süsst den Rückstand einige Male mit reinem Wasser aus, und übersättigt hierauf die vermischten ammoniakalischen Filtrate mit reiner Salpetersäure: erleidet die Flüssigkeit hierdurch keine Trübung, so war kein Chlorsilber vorhanden gewesen; gegenfalls scheidet es sich in letzter Instanz in Gestalt von weissen käsi- gen Flocken ab. — Der von der verdünnten Aetzammoniakflüssigkeit nicht aufgenommene Antheil wird jetzt bei Vorhandensein von Queck- silber mehr oder weniger grau geworden sein und liefert, nachdem er vollkommen ausgetrocknet und mit trockenem kohlsauren Natron gemischt worden, beim Erhitzen in der Glasröhre regulinisches Quecksilber.

m. Der in d gewonnene magnesiahaltige Niederschlag g wird mit höchstrectificirtem Weingeist ausgekocht, filtrirt und das Filtrat in einem mit Fliesspapier bedeckten Glase bei gelinder Wärme verdun- stet. — Bei Anwesenheit von Pflanzenalkalien werden feine krystal- linische Absonderungen entstehen, welche nun nach ihrem Verhalten näher geprüft werden können.

Bestehen nämlich diese krystallinischen Absonderungen aus irgend einem vegetabilischen Alkali, so besitzen sie nachstehende allgemeine und specielle Eigenschaften.

Auf Platinblech über der Weingeistlampe erhitzt, verbrennen sie ohne Rückstand;

Mit etwas stark verdünnter Salzsäure übergossen, werden sie leicht aufgelöst;

Die Auflösung schmeckt mehr oder weniger intensiv bitter;

Auf einem Uhrglase verdunstet, hinterlässt sie gewöhnlich ein nadelförmig krystallisirtes Salz, welches durch etwas Wasser leicht wieder gelöst wird;

Diese Auflösung wird durch Gerbsäure weiss, durch Platinchlorid gelb, durch Quecksilberchlorid weissflockig, beim Strychnin durch Schwefelelyankalium weiss krystallinisch gefällt, und beim Morphin durch Eisenchlorid blau gefärbt.

Wird in dieselbe Auflösung langsam Chlorgas geleitet, so sind, je nach der Individualität des vorhandenen Alkali die Erscheinungen verschieden:

Brucin: Die Auflösung wird gelb, brandgelb, hochroth, blut- roth, zuletzt wird sie wieder gelb;

Strychnin: In der Lösung entsteht ein flockiger weisser Nie- derschlag, welcher bei Einmischung von Brucin gelb oder roth gefärbt erscheint;

Morphin: die Auflösung färbt sich orange, dann roth und zuletzt unter Fällung einer gelben Materie gelb;

Chinin und Cinchonin: die Auflösung wird gelb, rosenroth, zuletzt violettroth. Die Chininlösung wird durch Chlorwasser und nachherigen Zusatz von Aetzammoniak grün.

Ebenso mannigfaltig sind die Erscheinungen, welche eine krystallinische Absonderung, die aus irgend einem vegetabilischen Alkali besteht, beim Uebergiessen mit concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure darbietet:

Morphin wird durch concentrirte Salpetersäure hyacinthroth, durch concentrirte Schwefelsäure schmutzig grün, beim Erwärmen weinroth, durch wässrige Jodsäure rothbraun;

Narcotin wird durch Schwefelsäure, der ein wenig Salpetersäure zugesetzt ist, blutroth.

Solanin wird durch concentrirte Schwefelsäure braun, dann violettroth gefärbt;

Veratrin färbt sich mit concentrirter Salpetersäure hochroth, dann gelb; mit concentrirter Schwefelsäure anfangs gelb, dann blutroth, später violett;

Colchicin färbt sich mit concentrirter Salpetersäure dunkelviolett oder blau, bald in Olivengrün und Gelb übergehend; mit concentrirter Schwefelsäure gelbbraun;

Strychnin färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure braunroth, später violett; mit concentrirter Salpetersäure gelb oder grünlichgelb;

Brucin färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure rosenroth, dann Gelb und Gelbgrün, mit concentrirter Salpetersäure hochroth, dann Gelb.

Chinaalkaloide, so wie Daturin erleiden keine Veränderung, wenigstens nicht in der Kälte.

Daturin, Hyoseyamin und Atropin bewirken, ins Auge gebracht, eine starke und anhaltende Erweiterung der Pupille, weniger Aconitin, gar nicht Solanin und Nicotin.

## B. Quantitative Analyse.

### 1. Quantitative Bestimmung der Metalle.

#### Kali.

§ 32. Die quantitative Bestimmung des Kaligehalts einer in Wasser löslichen Kaliverbindung geschieht am besten dadurch, dass man das Kali entweder in schwefelsaures Kali oder in Kalium-Platinchlorid verwandelt.

Das schwefelsaure Kali ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) enthält in 100 Theilen 54,07 Kali, folglich  $\frac{100}{54,07} = 1,849$ .

Das Kalium-Platinchlorid ( $\text{KCl}^2 + \text{PtCl}^4$ ) enthält in 100 Theilen 16,089 Kalium = 19,33 Kali, folglich  $\frac{100}{19,33} = 5,173$  (vgl. S. 50).

1,849 und 5,173 sind also die Zahlen, womit jedwede Quantität schwefelsauren Kali's und Kalium-Platinchlorid's dividirt werden muss, um die entsprechende Menge Kali kennen zu lernen.

α. Die Umwandlung in schwefelsaures Kali geschieht, wenn sonst keine feuerbeständige Säure vorhanden ist, auf die Art, dass

man den fraglichen trockenen Körper mit seinem gleichen Gewichte concentrirter Schwefelsäure, welche vorher mit der vierfachen Menge Wassers verdünnt worden, in einem Platintiegel oder in einem Porcellanschälchen, wenn gleichzeitig Salz- und Salpetersäure vorhanden sind, übergießt, und die Mischung eintrocknet, wodurch alle etwa vorhandenen flüchtigen Säuren ausgetrieben werden. Die trockene Masse wird aus der Abdampfsschaale, wenn man sich einer solchen bedient hat, so gut wie möglich mit Hilfe eines Platinspatels in einen kleinen tarirten Platintiegel gebracht, und die Schaale zuletzt noch mit etwas Wasser ausgespült. Man dampft hierauf das Ganze vorsichtig ab, und erhitzt zuletzt allmähig bis zum Glühen. Man lässt erkalten, legt ein kleines Stück trockenes kohlen-saures Ammoniak auf einem kleinen Platinblech so in den Tiegel, dass der Deckel des Tiegels dasselbe lose bedeckt, und erhitzt nun von Neuem bis zum starken Glühen. Der Ueberschuss der Schwefelsäure in dem nach dem ersten Glühen zurückbleibenden doppelt-schwefelsaurem Kali entweicht leicht in einer Atmosphäre von kohlen-saurem Ammoniak, und es bleibt höchst schwer schmelzbares neutrales schwefelsaures Kali zurück.

β. Wenn der Körper, dessen Kaligehalt dem Gewichte nach bestimmt werden soll, nebenbei noch andere fixe Basen enthält, so müssen diese vorher mittelst der geeigneten Reagentien entfernt werden, nämlich die Metalle mittelst Schwefelwasserstoffgases und Schwefelammoniums, die Thonerde durch Aetzammoniak, die alkalischen Erden durch kohlen-saures Ammoniak und Erwärmen.

γ. Um die Talkerde zu entfernen, versetzt man die Auflösung des schwefelsauren Salzes mit Barytwasser bis zur starken alkalischen Reaction, kocht, giesst noch siedend heiss in ein Filter und süsst mit siedendem Wasser aus, worin die Talkerde minder löslich ist, als in kaltem Wasser. Das Filtrat wird genau mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, vom entstandenen schwefelsauren Baryt abfiltrirt, letzterer ausgesüsst und die gesammten Filtrate nun verdunstet.

δ. Wenn das Kali mit einer nicht flüchtigen Säure verbunden ist, so muss es durch Glühen in kohlen-saures Salz verwandelt, dieses dann ausgelaugt, die Lauge mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt und dann verdunstet werden.

ε. Wenn der kalihaltige Körper mit einer fixen anorganischen Säure verbunden ist, so wird das Salz mit wenigem Wasser und Chlorbaryum zum Brei angerührt, dieser mit absolutem Weingeist ausgezogen und der Auszug mit einer weingeistigen Lösung von Platinchlorid ausgefällt.

ζ. Enthält der kalihaltige Körper nebenbei Natron, so wird das schwefelsaure (phosphorsaure) Salz in ähnlicher Weise mit Chlorbaryum u. s. w. behandelt. (vgl. S. 149.)

#### Natron.

§ 33. Die quantitative Bestimmung des Natrongehalts eines in Wasser löslichen natronhaltigen Körpers geschieht gewöhnlich auf die Weise, dass man das Natron in schwefelsaures Salz verwandelt und

aus diesem den Natrongehalt berechnet, indem man dessen Gewicht mit 22,82 dividirt; der Quotient ist die gesuchte Grösse.

100 Theile wasserleeres schwefelsaures Natron enthalten nämlich  
43,82 Natron folglich  $\frac{100}{43,82} = 2,282$ .

*α.* Wenn der Natron haltige Körper als schwefelsaures Salz ohne anderweitige Einnengungen in der Auflösung vorhanden ist, so hat man nur nöthig, diese letztere in einem tarirten Platintiegel zu verdunsten und vorsichtig zu glühen.

*β.* Ist das Natron mit irgend einer andern flüchtigen Säure als Schwefelsäure verbunden, so muss diese in ähnlicher Weise, wie bei der quantitativen Bestimmung des Kalis unter ähnlichen Verhältnissen (§ 32. *α.*) angegeben, entfernt werden.

*γ.* Wenn der Körper, dessen Natrongehalt dem Gewichte nach bestimmt werden soll, nebenbei noch andere fixe Basen oder nicht flüchtige organische Säuren enthält, so wird in ähnlicher Weise, wie am eben angeführten Orte sub *β*, *γ*, *δ* angegeben, verfahren.

*δ.* Ist neben Natron auch Kali vorhanden, so wird entweder das Kali nach der in § 32, *ε.* angegebenen Weise bestimmt, und die Menge des vorhanden gewesenen Natrons aus dem Verluste berechnet, oder man bestimmt die Menge beider Alkalien folgendermassen: man verwandelt das schwefelsaure Salz in wasserleeres kohlsaures Salz; indem man die Lösung des ersteren mit essigsauerm Baryt ausfällt, die filtrirte klare Flüssigkeit verdunstet, den Rückstand glüht, darauf mit Wasser auszieht und die Lösung von Neuem eintrocknet. Man wägt das also gewonnene kohlsaure Salz genau (das Gewicht darf nicht weniger als 40,5 Gr. betragen) und übergiesst es in dem graduirten Messcylinder (S. 66) mit genau so viel Wasser, dass die Volumtheile der Lösung eben so viel Granen von dem Salzgemeng entsprechen. Man rührt das Ganze mit dem Glasstabe wohl um, neutralisirt damit 1 Volum von der alkalimetrischen Flüssigkeit und bemerkt wie viel Volumtheile zu diesem Behufe verbraucht worden, welche natürlicherweise eben so viel Gewichtstheilen in Granen ausgedrückt entsprechen; die salpetersaure Salzlösung wird in einem tarirten Platinschälchen verdunstet, der Rückstand bis nahe zum Glühen erhitzt und heiss gewogen. Auf ähnliche Weise wie Th. I. S. 377. angegeben, wird der Kali- und Natrongehalt dieses Salzgemenges ermittelt, und aus den erhaltenen Grössen leicht der Kali- und Natrongehalt des ursprünglichen kohlsauren Gemenges berechnet. Nämlich: Von dem Gewicht des gesammten salpetersauren Salzes wird das Gewicht der in einem Volum der Normalensäure enthaltenen reinen Säure = 31,56 abgezogen, wodurch man als Rest (A) das Gesamtgewicht beider Alkalien im säure- und wasserleerem Zustande erhält. Man multiplicirt nun den Unterschied zwischen der das Gewicht von A und der die Sättigungscapacität des Kalis ausdrückenden Zahl (27,50) mit 2,963 (d. h. mit der Zahl, welche sich ergibt, wenn man 27,50 mit der Differenz zwischen 27,50 und 18,22 dividirt, also

$$\frac{27,50}{27,50 - 18,22} = 2,963.$$

Der Factor, welchen man erhält, drückt die gesuchte Grösse aus; indem man hierauf diese vom Gesamtgewichte des alkalischen Gemenges abzieht, erhält man die Menge des Natrons.

Noch kürzer kommt man folgendermaassen zu gleichem Ziele. Man bestimmt das Gewicht des Gemenges aus schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Natron genau, löst dann das Gemenge in reinem destillirtem Wasser, versetzt die Auflösung mit etwas reiner Chlorwasserstoffsäure und fällt die Schwefelsäure mittelst einer Auflösung von Chlorbaryum vollständig aus. Man bestimmt das Gewicht des gewonnenen schwefelsauren Baryts, berechnet daraus die Schwefelsäure (vgl. S. 31.) und erhält nun, indem man das Gewicht dieser letztern vom Gesamtgewichte des Salzgemenges abzieht, als Rest das Gewicht der beiden Alkalien zusammengenommen. Um nun aus diesen beiden Datis und den bekannten Aequivalentenzahlen der Schwefelsäure, des Kali's und des Natron's den aliquoten Theil der Schwefelsäure kennen zu lernen, welcher an Kali und welcher an Natron gebunden ist, multiplicirt man zunächst das Gewicht des alkalischen Gemenges, welchen wir ebenfalls mit A bezeichnen wollen, mit dem Aequivalent der Schwefelsäure (501,17), also  $A \times 501,17$ , sodann multiplicirt man das Aequivalent des Natrons (390,90) mit der die gefundene Gesamtmenge der Schwefelsäure ausdrückenden Zahl (S), also  $(S \times 390,90)$ , zieht diesen letztern Factor von dem erstern ab, und theilt nun den Rest durch den Unterschied zwischen dem Aequivalent des Kalis (589,92) und dem Aequivalenten des Natrons (also  $589,92 - 390,90 = 199,02$ ). Der also gefundene Quotient drückt aber den aliquoten Theil des gesammten Schwefelsäuremenge (S), welcher mit Kali verbunden ist (s), aus; also

$$\frac{(A \times 501,17) - (S \times 390,90)}{199,02} = s$$

Wird nun die die Gewichtsgrösse von s ausdrückende Zahl von der die Gewichtsgrösse von S ausdrückenden Zahl abgezogen, so bleibt als Rest die an Natron gebundene Schwefelsäure (s'). s mit 1,177 multiplicirt lehrt die Kalimenge (k), s' mit 0,780 multiplicirt die Natronmenge (n) kennen.\*)

Angenommen die Gesamtmenge des schwefelsauren Salzes betrage 20 Gr., und die darin mittelst Chlorbaryums gefundene Schwefelsäure 10,5 Gr., so beträgt das Alkaligemenge 9,5 Gran, und die weitere Rechnung ist folgende

$$\begin{array}{r} 1) \quad 9,5 \times 501,17 = 4761,115 \\ 2) \quad 10,5 \times 390,90 = 4104,450 \\ 3) \quad 4761,115 - 4104,45 = 656,665 \\ 4) \quad \frac{656,665}{199,02} = 3,29949 = s \end{array}$$

\*) Den Pharmaceuten, welche sich mit der näheren arithmetischen Entwicklung dieser Rechnungen, und überhaupt mit den ersten unentbehrlichen Elementen der Stöchiometrie bekannt machen wollen, kann ich nichts vorzüglicheres empfehlen als: Albert Frickhinger's *Katechismus der Stöchiometrie*, Nördlingen 1844.

$$\begin{array}{r}
 5) \quad 10,5 - 3,29949 = 7,20051 = s' \\
 6) \quad 3,29949 \times 1,177 = 3,88386 = k \\
 7) \quad 7,20051 \times 0,780 = 5,61614 = n
 \end{array}$$

*Lithion*

§ 35. Das Lithion kann ebenfalls durch Verwandlung desselben in schwefelsaures Salz quantitativ bestimmt werden, dessen Darstellung in ähnlicher Weise, wie beim Natron geschieht

100 Theile schwefelsaures Lithion enthalten 26,46 Lithion, folglich  $\frac{100}{26,46} = 3,779$ , mit welcher Zahl jedwede Menge schwefelsauren Lithion's dividirt werden muss, um die entsprechende Menge Lithion kennen zu lernen.

Die Trennung des Lithion's vom Kali geschieht in ähnlicher Weise, wie die Trennung des Letzteren vom Natron, da das Lithion mit Platinchlorid ebenfalls keine schwerlösliche Verbindung eingeht. Das im Ueberschuss zugesetzte Platin wird mit Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen und aus der vom Schwefelplatin getrennten Flüssigkeit nun durch Zusatz von Schwefelsäure, Eindampfen und Glühen des Rückstandes wasserleeres schwefelsaures Lithion dargestellt. Ist aber Natron gleichzeitig vorhanden, so muss das schwefelsaure Salz, nachdem es gewogen, mit etwas reiner Phosphorsäure und reinem kohlen-sauren Natron, so dass letzteres im Ueberschuss ist, versetzt, und die Mischung dann bis zur Trockne verdampft werden. Während der Verdunstung fängt die Flüssigkeit an, bei einem gewissen Grade der Concentration trübe zu werden, und nach völliger Eintrocknung des Salzes bleibt beim Auflösen in kaltem Wasser ein weisses Pulver zurück, welches in der an phosphorsaurem Natron reichen Mutterlauge unlöslich ist und langsam in der Flüssigkeit niedersinkt. — Es wird mit kaltem Wasser ausgesüsst, getrocknet, geglüht und dann gewogen.

Dieses weisse Pulver ist phosphorsaures Natron-Lithion ( $\text{NaO LOP}^2\text{O}^5$ ), welches in 100 Theilen 12,32 Lithion enthält, folglich  $\frac{100}{12,32} = 8,116$ .

*Ammoniak.*

§ 36. Zur Abscheidung des Ammoniaks aus seinen Verbindungen und quantitativen Bestimmung desselben befolgt man mehrere Methoden, je nach Beschaffenheit dieser Verbindungen.

α. Wenn die ammoniakalische Verbindung in Weingeist, Wasser oder verdünnter Salzsäure löslich ist, auch kein Alkali enthält, so löst man eine gewogene Menge davon in der geringsten nöthigen Menge des einen oder des andern Lösungsmittels, unter denen Weingeist jedenfalls den Vorzug verdient, wenn die Verbindung sich darin auflöst, und setzt eine weingeistige Auflösung von Platinchlorid hinzu. Ist die fragliche Verbindung an und für sich in Weingeist oder Wasser löslich und frei von Salzsäure, so muss zur Auflösung vor dem Zusatze des Platinchlorids etwas Salzsäure zugesetzt werden. Man lässt die Mischung 12 Stunden ruhig stehen, damit der entstandene Nie-

derschlag von Ammoniumplatinchlorid sich vollständig ablagere, sam melt ihn dann in einem gewogenen Filter, süsst mit Weingeist aus, lässt trocken werden und wägt. Man dividirt das gefundene Gewicht mit 13 und erhält so die correspondirende Menge Ammoniak. Es ist übrigens genauer und weniger umständlich, das Doppelsalz durch vorsichtiges Glühen in metallisches Platin zu verwandeln, dessen Gewicht durch 5,75 dividirt die entsprechende Menge Ammoniak giebt. Die Reduction des Platins muss in allen Fällen vorgenommen werden, wo das Doppelsalz salzige Beimengungen erhalten könnte, welche in Weingeist unlöslich sind, sich daher durch Weingeist nicht auswaschen lassen. Das reducirte Platin wird dann mit etwas salzsäurehaltigem Wasser, und zuletzt mit reinem Wasser ausgesüsst (vgl. S. 50.).

β. Enthält die ammoniakalische Verbindung Metalle, welche durch Schwefelwasserstoff aus saurer Auflösung fällbar sind, wie z. B. der sogenannte weisse Präcipitat, so können diese vorher durch dieses Reagens ausgefällt werden; die vom Schwefelmetallniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird hierauf in einem Porcellanschälchen concentrirt, dann mit Weingeist aufgenommen und mit Platinchlorid ausgefällt.

γ. Wenn die ammoniakalische Metallverbindung gleichzeitig Salpetersäure enthält, wie z. B. das sogenannte auflöbliche schwarze Quecksilberoxydul so darf dieser Weg nicht eingeschlagen werden, weil durch Wechselwirkung zwischen dem Schwefelwasserstoff und der Salpetersäure Ammoniak erzeugt wird. In solchem Falle, und wenn die Verbindung gleichzeitig Kali enthält, ist es am zweckmässigsten, das Ammoniak durch Erhitzen mit Aetzbaryt auszutreiben und in verdünnte Salzsäure aufzufangen. Die saure Auflösung wird dann behutsam verdunstet, mit Weingeist aufgenommen und endlich mit Chlorplatin gefällt.

#### Baryt.

§ 37. Um den Gehalt einer barythaltigen Flüssigkeit an reinem Baryt zu bestimmen, wird dieser in schwefelsauren Baryt verwandelt.

100 Theile schwefelsaurer Baryt enthalten 65,63 Baryt, folglich

$$\frac{100}{65,63} = 1,5236 \text{ als Divisor jedweder Menge schwefelsauren Baryts,}$$

um die entsprechende Menge reinen Baryts kennen zu lernen.

Die Verwandlung in schwefelsauren Baryt geschieht dadurch, dass man eine genau abgewogene Menge von dieser Flüssigkeit durch Zusatz von verdünnter reiner Salzsäure merklich sauer macht, und nun so lange verdünnte Schwefelsäure zusetzt, als noch eine Trübung entsteht. Ist die zu prüfende Substanz nicht flüssig, sondern starr, so löst man eine bestimmte Menge davon in Wasser oder verdünnter Salzsäure auf, wenn sie in Wasser nicht löslich ist, und verfährt mit der Auflösung wie oben angegeben. Die trübe schwefelsaure barythaltige Flüssigkeit wird absetzen gelassen, das Klare auf ein Filter gegossen, der Bodensatz von Neuem mit heissem destillirten Wasser übergossen, wieder absetzen gelassen u. s. w. Man wiederholt dieses noch zwei bis dreimal, sammelt endlich den Bodensatz auf dem Filter, süsst mit Wasser aus, trocknet und glüht das Ganze in einem unbedeckten tarirten Platintiegel. Die Gewichtszunahme des Tiegels

entspricht der Menge des erzeugten Schwerspaths und giebt mit 1,5236 dividirt die Menge des darin enthaltenen Baryts. — Enthält die auf Baryt zu prüfende Flüssigkeit Silber oder Quecksilberoxydul, so darf zu der Flüssigkeit keine Salzsäure zugesetzt werden, es sei denn, dass man beide Metalle vorher mittelst dieses Reagens vollständig ausfalle, was aber behufs der Bestimmung des Baryts nicht nothwendig ist; enthält sie aber Blei, so muss es von dem Zusatz der Schwefelsäure entfernt sein. Man bewerkstelliget letzteres auf die Art, dass man die Flüssigkeit zuerst mit Salzsäure versetzt, nach einer Weile von dem Niederschlag abfiltrirt, diesen mit etwas salzsäurehaltigem Wasser aussüsst, die Filtrate nun durch Schwefelwasserstoffgas vollständig ausfällt, von Neuem filtrirt, aussüsst und das nunmehrige Filtrat endlich durch Schwefelsäure präcipitirt. Enthielte die blei- und barythaltige Lösung Salpetersäure, so muss sie vor der Ausfällung durch Schwefelwasserstoff mit etwas essigsaurem Natron versetzt werden, um die Salpetersäure an das Natron überzutragen, gegentheils leicht durch Wechselwirkung zwischen dem Schwefelwasserstoff und der Salpetersäure etwas Schwefelsäure gebildet werden könnte, was eine Ausfällung von etwas Baryt zur Folge haben würde. — Wenn die Substanz, deren Barytgehalt quantitativ bestimmt werden soll, nebenbei Kalk oder Strontian oder auch beide enthält: so muss die Auflösung, wenn darin irgend eine andere Säure als Salzsäure enthalten ist, mittelst kohlsauren Ammoniaks niedergeschlagen, der ausgesüsstes Niederschlag von Neuem in Salzsäure gelöst, die Lösung bis zur staubigen Trockene abgedampft, und der fein zerriebene Salzrückstand mit absolutem Alkohol, welcher den salzsauren Kalk und den salzsauren Strontian auflöst, den salzsauren Baryt aber ungelöst zurücklässt, erschöpft werden. Der Rückstand wird dann mit Wasser aufgenommen und diese Lösung endlich durch Schwefelsäure präcipitirt. — Wenn der barythaltige Körper in Salzsäure unlöslich ist, oder zwar von Salzsäure gelöst wird, aber Phosphorsäure gleichzeitig mit Kalk und Strontian enthält, so kann der Barytgehalt auf keinem der angegebenen Wegen bestimmt werden, sondern man muss den Körper mit dem dreifachen Gewichte kohlsauren Alkalis innig mengen, das Gemenge in einem Platintiegel schmelzen, die geschmolzene Masse mit Wasser, welches alkalisches Salz mit Hinterlassung von kohlsaurem Baryt (kohlsaurem Strontian, Kalk) auflöst, erschöpfen, den Rückstand in Salzsäure lösen und diese Lösung endlich entweder gradezu mit Schwefelsäure präcipitiren, oder, wenn sie Strontian oder Kalk enthält, eintrocknen, das Salz mit absolutem Alkohol erschöpfen u. s. w. wie oben angegeben. Enthielte der kohlsaure Rückstand Bleioxyd, so müsste die salzsaure Auflösung desselben vor dem Präcipitiren durch Schwefelsäure, oder vor dem Eintrocknen Behufs der Ausziehung mit absolutem Alkohol durch Schwefelwasserstoff ausgefällt werden. Uebrigens darf man auch nicht ausser Acht lassen, dass wenn der mit kohlsaurem Alkali zu schmelzende Körper Bleiverbindungen enthält, das Erhitzen im Platintiegel sehr vorsichtig, und lieber nur bis zum breiigen Flusse geschehen darf, weil sonst leicht etwas Blei regulinisch ausgeschieden werden könnte, welches den Tiegel verderben würde.

*Strontian.*

§ 38. Die quantitative Bestimmung des Strontians geschieht nach denselben Grundsätzen, wie beim Baryt.

100 Theile schwefelsaurer Strontian enthalten 56,36 Strontian folglich  $\frac{100}{56,36} = 1,774$  als Divisor des gewonnenen schwefelsauren Strontians, um die entsprechende Menge reinen Strontians kennen zu lernen.

Wenn in dem strontianhaltigen Körper Baryt gleichzeitig vorkommt, so müssen beide durch kohlen-saures Ammoniak gefällt, die kohlen-sauren Verbindungen durch Auflösen in Salzsäure und Verdunsten der Lösung in Chlormetalle verwandelt, und dann durch Behandlung mit absolutem Alkohol getrennt werden. Das aufgelöste Chlorstrontium wird nach dem Verdunsten des Weingeistes mit Wasser aufgenommen; und die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. — Vom Kalk geschieht die Trennung durch Verwandlung in salpetersaures Salz und Behandlung dieses letzteren mit absolutem Alkohol, welcher die salpetersaure Kalkerde aufnimmt, den salpetersauren Strontian aber ungelöst zurücklässt. Dieser wird hierauf mit Wasser aufgenommen, und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt.

*Kalk.*

§ 39. Der Gehalt einer kalkhaltigen Flüssigkeit an Kalk dem Gewichte nach wird aus dem schwefelsauren, oder auch aus dem kohlen-sauren Kalk bestimmt.

100 Theile schwefelsaurer Kalk enthalten 41,53 Kalk;  $\frac{100}{41,53} = 2,407$ .

100 Theile kohlen-saurer Kalk enthalten 56,29 Kalk;  $\frac{100}{56,29} = 1,7765$ .

Jedwede Menge schwefelsauren oder kohlen-sauren Kalks giebt daher durch Division mit 2,407 und 1,7765 als Quotient die entsprechenden Mengen reinen Kalk's. — Die Bestimmung aus dem schwefelsauren Salze ist besonders anwendbar, wenn der Kalk sich in der Flüssigkeit im Zustande einer in Weingeist löslichen Verbindung (Chlorcalcium, salpetersaurer und essigsaurer Kalk) befindet. Die Schwermetalle, wenn welche vorhanden sind, werden durch Schwefelwasserstoff entfernt, die filtrirte Lösung verdunstet, in Weingeist gelöst und darauf mit etwas Wasser verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, wodurch schwefelsaurer Kalk gebildet und niedergeschlagen wird. Dieser wird in einem Filter gesammelt, mit rectificirtem Weingeist ausgesüsst, getrocknet, geglüht und gewogen.

Ist in dem kalkhaltigen Körper gleichzeitig eine fixe anorganische Säure (Borsäure, Phosphorsäure) enthalten, so wird derselbe fein gepulvert mit dem 3fachen Gewichte kohlen-sauren Natrons in einem Platintiegel geschmolzen, die geschmolzene Masse dann mit Wasser ausgekocht, wobei kohlen-saurer Kalk zurückbleibt, welchen man in Salzsäure auflöst, und dann auf die oben erwähnte Weise in schwe-

felsauren Kalk verwandelt. — Oder, wenn der kalkhaltige Rückstand ausserdem noch Talkerde, Thonerde, Eisenoxyd u. s. w. enthält, man behandelt die salzsaure Auflösung auf die im Nachfolgenden erwähnte Weise und bestimmt den Kalk als kohlen-saures Salz.

Die Bestimmung aus dem kohlen-sauren Salze findet besonders dann statt, wenn gleichzeitig mit dem Kalk noch Alkalien, Talkerde, Thonerde, Eisen-, Zink-, Kobalt- und Nickel- oxyd sich in einer Flüssigkeit befinden. Die Lösung wird dann mit Aetzammoniak im Ueberschuss versetzt, wodurch Thonerde und Eisenoxyd niedergeschlagen werden, wobei das Kalksalz nicht zersetzt wird, und die übrigen Basen theils als durch Ammoniak nicht zersetzbare Doppelsalze, theils wegen ihrer Löslichkeit in Ammoniak zurückbleiben. Die abfiltrirte ammoniakalische Flüssigkeit wird hierauf mit oxalsau-rem Ammoniak, so lange als noch eine Trübung entsteht, versetzt. Der oxalsau-ere Kalk wird gesammelt, ausgesüsst, getrocknet und hierauf durch gelindes Glühen in kohlen-sauren Kalk verwandelt. Ein gelindes Glühen ist nothwendig, damit nicht ein Theil der Kohlen-säure ausgetrieben werde.

*Talkerde.*

§ 40. Die quantitative Bestimmung der Talkerde geschieht am besten als schwefelsaures Salz, dessen Gewicht im wasserleeren Zustande mit 2,939 dividirt, als Quotient die entsprechende Menge Talkerde giebt. 100 Theile wasserleere schwefelsaure Talkerde enthalten nämlich 34,02 reine Talkerde, folglich  $\frac{100}{34,02} = 2,939$ .

α. Wenn die Talkerde bereits im Zustande eines schwefelsauren Salzes, frei von allen anderen Substanzen, in einer Flüssigkeit sich befindet, so hat man nur nöthig, eine bestimmte Menge dieser letzteren in einem tarirten Platinschälchen zu verdunsten und den Salzurückstand endlich bis zum Glühen zu erhitzen.

β. Ist die Säure, womit die Talkerde verbunden ist, eine andere Säure als Schwefelsäure und zwar eine flüchtige, z. B. Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure; so wird die Flüssigkeit mit einer angemessenen Menge Schwefelsäure versetzt, und weiter wie in α verfahren.

γ. Enthält die Flüssigkeit ausser Talkerde noch Kalk, Baryt, oder Strontian, so wird sie mit etwas mehr Schwefelsäure versetzt, als jedenfalls zur Neutralisation der vorhandenen Basen erforderlich ist, und die Mischung eingetrocknet; der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, die Flüssigkeit filtrirt, das Filtrat concentrirt und zuletzt mit soviel höchst rectificirtem Weingeist vermischt, als erforderlich ist, um mit dem noch vorhandenen Wasser einen Weingeist von 2,905 spec. Gewicht zu bilden, wodurch die letzte Spur aufgelöster schwefelsaurer Strontian- oder Kalkerde entfernt wird. Die geistige Lösung wird filtrirt, das Filtrat mit Weingeist von 0,905 ausgesüsst, sämtliche Filtrate verdunstet u. s. w. wie in α angegeben.

δ. Enthält die Talkerde haltige Flüssigkeit ein Kali- oder Natriumsalz, so wird sie in einem Platinschälchen über der Weingeistlampe erhitzt, dazu Barytwasser bis zur starken alkalischen Reaction zugefügt, eingetrocknet, der Rückstand mit kochendem Wasser aufge-

nommen, kochend auf ein Filter gegossen und letzteres mit kochendem Wasser ausgesüsst. Man erschöpft hierauf den wohl ausgesüsstes Inhalt des Filters mit erwärmter stark verdünnter Schwefelsäure und zuletzt mit reinem Wasser. Man lässt die Filtrate verdunsten, und behandelt den Rückstand weiter wie in  $\gamma$  oder  $\alpha$ , je nachdem gleichzeitig alkalische Erden vorhanden sind, oder nicht.

$\epsilon$ . Enthält die talkerdehaltige Flüssigkeit Thonerde, Eisen, Zink, oder Mangan, so wird sie in verdünntem Zustande mit etwas essigsaurem Ammoniak vermischt, die Mischung gekocht und filtrirt, wenn das Kochen eine Trübung bewirkt hatte. Das klare Filtrat wird hierauf durch einen Zusatz von Aetzammoniak alkalisch gemacht, und Schwefelwasserstoffgas bis zur Neutralisation des freien Ammoniaks eingeleitet. Man filtrirt, süsst das Filter wiederholt mit Wasser, wozu man etwas Schwefelammonium zugesetzt hat, aus, lässt verdunsten, um das vorhandene hydrothionsaure und essigsaure Ammoniak zu entfernen, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, setzt Aetzbaryt im Ueberschuss zu, kocht ein, übergiesst den Rückstand mit kochendem Wasser, giesst noch siedend heiss auf ein Filter, süsst den Inhalt des letztern mit siedendem Wasser und endlich mit verdünnter Schwefelsäure aus, wie unter  $\delta$  beschrieben.

$\zeta$ . Wenn die Flüssigkeit nebenbei auch Metalle enthält, welche durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbar sind, so werden diese vorher mit Hilfe dieses Reagens entfernt, nachdem die Flüssigkeit vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffgases durch etwas Schwefelsäure sauer gemacht worden.

$\eta$ . Befindet sich die Talkerde, deren Menge man bestimmen will, mit Phosphorsäure verbunden, so muss diese Säure vorher auf die Weise davon getrennt werden, dass man die Verbindung mit kohlen-saurem Kali oder Natron glüht, und die geglühte Masse mit Wasser behandelt, welches phosphorsaures und überschüssiges kohlen-saures Alkali auflöst, und die Talkerde ungelöst zurücklässt. Diese wird, nachdem das Filter mit kochendem Wasser gut ausgesüsst worden, mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen, und das schwefelsaure Filtrat wie in  $\gamma$  oder  $\alpha$  weiter behandelt, je nachdem Kalkerde gleichzeitig vorhanden ist oder nicht.

#### Thonerde.

§ 41. Die Thonerde wird Behufs der quantitativen Bestimmung aus ihren Auflösungen in reinem Zustande abgeschieden und zwar am zweckmässigsten mit kohlen-saurem oder kaustischem Ammoniak, wenn die Kohlensäure vermieden werden muss. — Der Niederschlag, Thonerdehydrat, ist sehr voluminös, muss sehr lange mit heissem Wasser ausgesüsst werden und sehr gut ausgetrocknet sein, bevor man ihn glüht, was in einem bedeckten und tarirten Platintiegel geschieht.

$\alpha$ . Ist die Säure, womit die Thonerde verbunden ist, Schwefelsäure, so muss diese vor der Ausfällung der Thonerde mittelst aufgelösten salzsauren Baryts, wovon man einen Ueberschuss möglichst vermeidet, entfernt und die gewonnene salzsaure Lösung mittelst Aetzammoniaks gefällt werden.

β. Enthält die salzsaure Thonerdelösung gleichzeitig eine alkalische Erde (Baryt, Strontian, Kalk), so vermischt man die Lösung mit einem gleichen Volum absoluten Weingeists und setzt zu dieser Mischung Schwefelsäure tropfenweise zu, so lange als noch eine Trübung stattfindet; man lässt absetzen, filtrirt klar ab, süsst den Inhalt des Filters mit schwachem Weingeist aus, lässt den Weingeist verdunsten und fällt endlich die Thonerde mittelst Aetzammoniaks.

γ. Enthält die salzsaure Thonerdelösung ein durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbares Metall, so fällt man dieses vorher aus.

δ. Enthält die Auflösung Talkerde, Zink-, Kobalt- und Nickeloxyd oder Manganoxydul: so vermischt man die salzsaure Lösung mit einer angemessenen Menge essigsäuren Ammoniaks, erhitzt die Mischung bis zum Sieden, nimmt dann das Gefäß vom Feuer, neutralisirt die freie Säure mit Aetzammoniak, lässt abermals eine kurze Weile sieden, indem man dabei das verdampfte Wasser durch neues ersetzt, und giesst endlich das Ganze auf ein Filter. Der Inhalt des Filters wird zu wiederholten Malen mit heissem Wasser zerrührt, auf das Filter zurückgegeben und jedesmal gut abtropfen gelassen; zuletzt, nach vollständigem Aussüssen, wird der Thonerdeniederschlag noch mit verdünnter Aetzammoniakflüssigkeit digerirt, endlich getrocknet und vorsichtig geglüht.

ε. Enthält die Auflösung der salzsauren Thonerde auch Eisenoxyd, so findet sich dieses mit dem Thonerdeniederschlag gemengt. Man kocht, Behufs der Trennung, den gemengten Niederschlag mit Aetzkaliflüssigkeit, welche die Thonerde auflöst und das Eisenoxyd zurücklässt. Die alkalische Auflösung wird mit Salzsäure neutralisirt und mit Aetzammoniak gefällt.

ζ. Enthält der thonerdehaltige Körper Phosphorsäure, so muss diese vor der Ausfällung der Thonerde entfernt werden, und zwar entweder, indem man die § 59. θ. beschriebene Methode befolgt, oder nach folgendem von *Fuchs* angegebenen Verfahren. Man löst eine gewogene Menge der Verbindung in eine Auflösung von reinem Kali auf, und setzt zu dieser Auflösung eine angemessene Menge aufgelöstes kiesel-saures Kali. Man erhält eine dicke, schleimige Masse, die man mit Wasser verdünnt und darauf bis zum Sieden erhitzt, es scheidet sich ein starker Niederschlag ab, welcher aus kiesel-saurem Thonerdekali besteht. Diesen Niederschlag behandelt man mit Salzsäure, und dampft darauf die aus Kieselsäure bestehende Gallerte bis zur Trockene ab. Die trockene Masse befeuchtet man gleichförmig mit Salzsäure und begiesst sie nach einiger Zeit mit Wasser. Es bleibt dann die ganze Kieselsäure ungelöst zurück, die Thonerde hat sich aufgelöst und wird aus der abfiltrirten Flüssigkeit durch kohlensaures Ammoniak gefällt.

#### Chrom.

§ 42. Behufs der quantitativen Bestimmung wird das Chrom aus seinen Verbindungen als Chromoxyd abgeschieden, es mag nun ursprünglich in der Verbindung als solches, oder als Chromsäure enthalten gewesen sein. Ist das Chrom als Chromsäure vorhanden, so

wird diese durch Kochen der Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure und durch vorsichtigen allmäligen Zusatz von Weingeist in Chromoxyd übergeführt. Die Auflösung wird verdunstet, noch ein wenig Chlorwasserstoffsäure zugesetzt und darauf mit starkem Weingeist aufgenommen. Die weingeistige Lösung wird filtrirt, (wenn Blei vorhanden war, so bleibt es als in Weingeist unlösliches Chlorblei zurück), abermals verdunstet, dann mit Wasser aufgenommen und nun heiss mit Ammoniak gefällt. Das Chromoxydhydrat wird gesammelt, ausgesüsst, getrocknet und endlich in einem bedeckten Platintiegel geglüht.

Um die entsprechende Menge Chromsäure kennen zu lernen, muss das Gewicht des Glührückstandes mit 0,769 dividirt werden. — Es entsprechen nämlich 100 Chromoxyd 129,88 Chromsäure, folglich giebt

$$\frac{100}{129,88} = 0,769 \text{ als Divisor jedweder Menge Chromoxyd, um die entsprechende Menge Chromsäure kennen zu lernen.}$$

Wenn in der chromoxydhaltigen Lösung sich gleichzeitig alkalische Erden (Baryt, Strontian, Kalk) befinden, so können diese leicht durch Zusatz von Schwefelsäure zur weingeistigen Flüssigkeit niedergeschlagen werden, weil dadurch das Chromoxyd nicht gefällt wird. Talkerde lässt sich jedoch auf diese Weise nicht abscheiden, sondern man muss zu diesem Behufe die salzsaure Lösung mit einem Ueberschuss von Quecksilberoxyd digeriren, wodurch das Chromoxyd gefällt wird, die Talkerde aber gelöst bleibt. Der Niederschlag wird getrocknet und geglüht, wobei das im Ueberschuss zugesetzte Quecksilberoxyd verdampft. Sonst kann man auch das magnesiahaltige Chromoxyd glühen, und den Rückstand mit verdünnter Essigsäure auskochen, welche die Talkerde auflöst, das geglühte Chromoxyd aber ungelöst zurücklässt. — Enthält die Lösung durch Schwefelwasserstoff fallbare Metalle, so werden diese vorher durch dieses Reagens ausgefällt. — Ist Eisen, Mangan, Zink, Kobalt oder Nickel vorhanden, so wird die Lösung mit etwas Weinsteinssäure versetzt, darauf Aetzammoniak im Ueberschuss zugefügt und endlich Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Alle Metalle, das Chromoxyd ausgenommen, fallen als Schwefelmetalle nieder. Die filtrirte Lösung wird mit kohlen-saurem Natron gekocht, um das Ammoniak auszutreiben, darauf eingetrocknet, der Rückstand mit gleichviel salpetersaurem Kali gemengt, die Mischung allmählig in eine glühende eiserne Schale eingetragen und die verpuffte Masse endlich mit Wasser ausgekocht. Das Chromoxyd bleibt ungelöst zurück. Durch Auskochen mit Aetzkali-lösung kann etwa vorhandene Thonerde ausgezogen werden. — Wenn der chromhaltige Körper durch Salzsäure nicht aufschliessbar ist, so wird er höchst fein gepulvert, mit der 4fachen Menge sauren schwefelsauren Kali's in einem Platintiegel geschmolzen, worauf er sich nun durch Salzsäure auflösen lässt.

#### Uran.

§ 43. Behufs der quantitativen Bestimmung wird das Uran aus seinen Auflösungen als uransaures Ammoniak (Uranoxyd-Ammoniak) abgeschieden und dies durch Glühen in Uranoxydul umgewandelt. — Der uranhaltige Körper wird mit Königswasser behandelt, mit Wasser

verdünnt, filtrirt, bis fast zur Trockene verdampft, und der Rückstand mit Weingeist von 75 Procent vermischt, wodurch etwa vorhandenes Blei als Chlorblei abgeschieden wird. Die weingeistige Lösung wird mit Schwefelsäure, die mit gleichviel Wasser verdünnt ist, geprüft; verursacht diese einen Niederschlag (schwefelsaure alkalische Erden), so setzt man so lange davon zu, als noch ein Niederschlag entsteht und filtrirt darauf. Den Weingeist lässt man verdunsten, verdünnt den Rückstand mit Wasser und schlägt die etwa vorhandenen, durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle durch dieses Reagens nieder. Die Lösung wird dann aufgekocht und mit Ammoniak gefällt. — Enthält die Lösung jedoch noch ausserdem Eisen, Mangan, Zink u. s. w., so wird die Lösung in einem tarirten Porcellanschälchen eingetrocknet, darauf gewogen, dann etwas Wasser und halb so viel concentrirte Schwefelsäure, als die trockene Salzmasse wog, zugesetzt, und die Mischung von Neuem bei etwas starkem Feuer eingetrocknet. Der trockene Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit essigsaurem Baryt ausgefällt, filtrirt, das Filtrat bei gelinder Wärme concentrirt und dann mit dem dreifachen Volum einer ganz concentrirten Lösung von essigsaurem Natron versetzt, wodurch alles Uran krystallinisch als essigsaures Uranoxyd-Natron niedergeschlagen wird, die fremden Metalle aber in der Lösung zurückbleiben. Der Niederschlag wird in einem Filter gesammelt, mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Natron ausgesüsst, dann in Wasser, wozu man etwas Salzsäure zugesetzt hat, gelöst und endlich mit Aetzammoniak gefällt.

#### *Eisen.*

§ 44. Das Eisen wird Behufs der quantitativen Bestimmung aus seinen Verbindungen als Eisenoxyd ( $\text{Fe}^2\text{O}^3$ ) abgeschieden. 100 Theile Eisenoxyd enthalten 69,34 Eisen und entsprechen 89,78 Eisenoxydul.

Folglich  $\frac{100}{69,34} = 1,442$ , und  $\frac{100}{89,78} = 1,1138$ , d. h. 1,442 und 1,1138

drücken die Zahlen aus, womit jedwede Menge Eisenoxyd dividirt werden muss, um die entsprechende Menge reinen Eisens und reinen Eisenoxyduls kennen zu lernen.

a. Wenn das Eisen in dem fraglichen Körper nicht schon als Eisenoxyd oder als ein diesem entsprechendes Haloidsalz enthalten ist, so muss es vor der Fällung mit Aetzammoniak darin verwandelt werden. Zu diesem Behufe wird die Eisenlösung, welche, wenn die Substanz nicht in Wasser löslich ist, am besten mit Salzsäure bewirkt wird, mit einer angemessenen Menge Königswasser versetzt und erhitzt, bis ein mittelst eines Glasstabes herausgenommener Tropfen in einer Lösung von Kaliumeisencyanid keine blaue Trübung mehr bewirkt. Man verdünnt hierauf die Flüssigkeit mit reinem Wasser, und schlägt das Eisenoxyd durch einen Ueberschuss von Aetzammoniak nieder. Der sehr voluminöse Niederschlag fällt etwas zusammen, wenn man die Flüssigkeit erwärmt oder noch besser, wenn man sie verdunstet und dann wieder mit Wasser aufnimmt. Man sammelt den Niederschlag in einem Filter, süsst ihn gut aus, trocknet und glüht ihn endlich sammt dem Filter in einem offenen tarirten Platintiegel.

*β.* Wenn die Eisenoxydullösung ausser dem noch Magnesia, Kalk, Manganoxydul, Zink-, Kobalt- und Nickeloxyd enthält, so fällt man das Eisenoxyd am besten auf die Weise, dass man die Lösung durch Aetzammoniak möglichst neutralisirt, doch so, dass sie noch etwas wenig sauer reagirt, darauf mit vielem Wasser verdünnt, mit essigsaurer Ammoniakflüssigkeit versetzt, endlich bis zum Kochen erhitzt und damit fortfährt, bis die über dem entstandenen Niederschlage sich abklärende Flüssigkeit ungefärbt erscheint. Man sammelt diesen Niederschlag auf einem Filter, süsst ihn zu wiederholten Malen mit heissem Wasser aus, digerirt ihn dann eine Zeitlang mit verdünnter Aetzammoniakflüssigkeit, und verfährt damit weiter wie in *α* angegen.

*γ.* Wenn die eisenhaltige Lösung Metalle enthält, welche durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbar sind, so ist es gut diese vorher zu entfernen, indem man zu diesem Behufe die eisenhaltige Flüssigkeit mit etwas freier Salzsäure versetzt, wodurch schon Silberoxyd und Quecksilberoxydul, wenn sie gegenwärtig sind, ganz, und Bleioxyd zum Theil niedergeschlagen werden, darauf mit Schwefelwasserstoffgas angeschwängert, abfiltrirt und das Filtrat nun, um das Eisen auf die höchste Oxydationsstufe zu bringen, mit einem Zusatze von etwas Salpetersäure einkocht. Man verdünnt mit Wasser und verfährt weiter wie in *α* oder *β* angegeben.

*δ.* Wenn die eisenhaltige Flüssigkeit Thonerde enthält, so sind die hydratischen Eisenoxydhydratniederschläge mit Thonerdehydrat vermengt; es ist daher nothwendig, sie vor dem Glühen noch mit Aetzkalilauge auszukochen, von Neuem in einem Filter zu sammeln, auszusüssen, abermals in Salzsäure zu lösen, indem man das Filter so oft mit erwärmter etwas stark verdünnter Salzsäure übergiesst, bis sich nichts mehr darauf befindet, und diese Lösung endlich mit Aetzammoniak in mehr erwähnter Weise zu behandeln.

*ε.* Endlich kann auch noch der Eisenoxydgehalt einer eisenoxydhaltigen Flüssigkeit durch Induction, d. h. auf mittelbarem Wege bestimmt werden. Man neutralisirt die Eisenoxydlösung zu diesem Behufe möglichst genau mit Ammoniak, vermischt sie mit einer angemessenen Menge aufgelösten Jodkaliums und fügt nun zu der hierdurch dunkelroth gewordenen Flüssigkeit, unter Umrühren mit einem Glasstabe so lange von einer genau abgewogenen Menge der §§ 9. 66. beschriebenen Zinnchlorürlösung zu, bis alle rothe Färbung verschwunden. Das Gewicht der verbrauchten Zinnlösung giebt mit 37,58 dividirt den Eisenoxydgehalt der geprüften Flüssigkeit an.

*ζ.* Wenn das Eisen in der zu prüfenden Flüssigkeit mit einer Säure verbunden ist, welche entweder die Fällung des Eisenoxys durch Aetzammoniak ganz, oder theilweise verhindert, wie z. B. Weinstensäure, oder welche gleichzeitig mit dem Eisenoxyd niederfällt, wie z. B. Phosphorsäure, so muss die Eisenlösung in einem verschliessbaren Glase mit einem Ueberschusse von Schwefelammonium eine Zeitlang digerirt werden, wodurch das Eisen in Schwefeleisen verwandelt und die Säure abgeschieden wird. Man sammelt das Schwefeleisen in einem Filter, süsst es mit Schwefelwassersoffwasser aus, löst es von Neuem in Salzsäure, kocht die Lösung mit etwas Salpetersäure, um

das Eisen auf die höchste Oxydationsstufe zu bringen, und bestimmt in dieser Flüssigkeit das Eisenoxyd nach einer der im Vorhergehenden angegebenen Methoden.

*Mangan.*

§ 45. Soll der Mangangehalt eines Körpers dem Gewichte nach bestimmt werden, so geschieht dies am einfachsten auf die Art, dass man das Mangan in wasserfreies schwefelsaures Manganoxydul ( $MnOSO^3$ ) umwandelt, dessen Gewicht durch Division mit 2,348 die correspondirende Menge von Manganoxydul und mit 2,738 die correspondirende Menge von reinem Mangan giebt.

100 Theile wasserleeres schwefelsaures Manganoxydul enthalten nämlich 47,08 Manganoxydul, welche 36,54 reinen Mangans entsprechen. Nun ist aber  $\frac{100}{47,08} = 2,348$  und  $\frac{100}{36,54} = 2,738$ .

*α.* Wenn das Mangan als Oxydul sich in einer Flüssigkeit mit irgend einer andern flüchtigen Säure, als Schwefelsäure, verbunden befindet, so versetzt man die Flüssigkeit mit einer angemessenen Menge Schwefelsäure, lässt die Mischung in einem tarirten Platinschälchen verdunsten und erhitzt zuletzt bis zum schwachen Glühen. Der Rückstand ist schwefelsaures Manganoxydul.

*β.* Enthält die Flüssigkeit ausser Mangan auch die eine oder die andere alkalische Erde (Kalk, Baryt, Strontian), so muss das rückständige schwefelsaure Salz in Wasser aufgelöst und filtrirt werden. Schwefelsaurer Baryt und Strontian bleiben auf dem Filter zurück, schwefelsaurer Kalk wird aber zum Theil gelöst, und die Auflösung muss in solchem Falle etwas stark verdünnt und durch behutsamen Zusatz von aufgelöster Kleesäure gefällt werden, worauf man vom kleesauren Kalk abfiltrirt und von Neuem verdunstet, wie unter *α* angegeben.

*γ.* Enthält die manganhaltige Flüssigkeit irgend ein durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbares Metall, so wird sie mit verdünnter Schwefelsäure sauer gemacht, und hierauf durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen. Mit der vom Niederschlage getrennten Flüssigkeit wird wie im Vorhergehenden verfahren.

*δ.* Enthält die manganoxydulhaltige Lösung nebenbei Thonerde oder Eisenoxyd, so wird sie mit Essigsäure versetzt, darauf mit Aetzammoniak fast neutralisirt und gekocht, wodurch Eisenoxyd und Thonerde ausgefällt werden. Die abfiltrirte Lösung wird verdunstet, um das essigsaurer Ammoniak grösstentheils auszutreiben, darauf mit Wasser und einem angemessenen Zusatze von reiner Schwefelsäure aufgenommen und weiter wie in *β* oder *α* behandelt, je nachdem nebenbei noch alkalische Erden vorhanden sind oder nicht.

*e.* Wenn ausser Manganoxydul auch Talkerde, Kali oder Natron vorhanden sind, so wird die Flüssigkeit mit einem Uebermaasse von Essigsäure versetzt, hierauf mit Aetzammoniak übersättigt und Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung des freien Ammoniaks eingeleitet, wodurch das Mangan als Schwefelmangan gefällt wird. Letzteres wird in einem Filter gesammelt, mit Wasser, wozu man etwas Schwefel-

ammonium zugesetzt, ausgesüsst, dann in Salzsäure gelöst, die Lösung mit einer angemessenen Menge Schwefelsäure versetzt, verdunstet, und endlich schwach geglüht.

ζ. Ist der manganhaltige Körper kieselensäurehaltig, aber frei von jeder andern feuerbeständigen Säure, so wird er in reiner Salzsäure durch Kochen aufgelöst, diese Lösung zur Trockene verdunstet und der Rückstand mit reinem Wasser, wozu man etwas Salzsäure zugesetzt, aufgenommen. Die Kieselensäure, wenn sie in der Auflösung übergegangen war, bleibt hierbei zurück. Die filtrirte Lösung wird nun, je nach den übrigen darin vorhandenen oder fehlenden Substanzen, nach der einen oder der andern der im Vorhergehenden erwähnten Weisen weiter behandelt.

η. Ist der manganhaltige Körper eine im Wasser unlösliche Verbindung von Manganoxydul mit einer nicht flüchtigen Säure, z. B. Phosphorsäure, so wird er in Salzsäure aufgelöst, die Auflösung mit Aetzammoniak übersättigt und dann mit Schwefelwasserstoff u. s. w., wie unter ε angegeben, behandelt.

θ. Enthält das in Wasser unlösliche Manganoxydulsalz noch andere metallische Basen, welche durch die Behandlung mit Schwefelammonium ebenfalls ausgefällt werden, z. B. Eisenoxyd, so muss die salzsaure Lösung des Schwefelmanganniederschlags mit einem Zusatz von Salpetersäure eingekocht werden, um das Eisenoxydul auf die höchste Oxydationsstufe zu bringen, dann wie unter δ und α angegeben damit weiter verfahren werden.

ι. Sind diese Basen erdige Basen, so muss der Körper mit der dreifachen Menge kohlen-sauren Kali's bei Ausschluss der Luft geglüht, die geglühte Masse mit Wasser erschöpft, der ungelöste Rückstand in Salzsäure gelöst und mit der Lösung nun nach einer der vorhergehenden Methoden verfahren werden, je nach der Beschaffenheit der vorhandenen fremden Basen. Die Phosphorsäure ist nebst der Thonerde, wenn beide vorhanden sind, in die alkalische Auflösung übergegangen.

#### Zink.

§ 46. Aus zinkhaltigen Flüssigkeiten wird das Zink behufs der quantitativen Bestimmung als Zinkoxyd (ZnO) abgeschieden, dessen Gewicht durch Division mit 1,248 die entsprechende Menge reinen Zinks giebt.

100 Theile geglühtes Zinkoxyd enthalten nämlich 80,13 reines Zink, folglich  $\frac{100}{80,13} = 1,248$ .

α. Wenn der zinkhaltige Körper gleichzeitig ein durch Schwefelwasserstoff aus saurer mineral-saurer Auflösung fallbares Metall enthält, so muss dieses vorher mittelst Schwefelwasserstoffs entfernt werden.

β. Ist ausserdem noch eine alkalische Erde (Baryt, Strontian, Kalk) vorhanden, so wird die Auflösung mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt, filtrirt, hierauf zuerst mit essigsauerm Ammoniak und dann mit oxalsauerm Ammoniak versetzt. Man filtrirt vom oxalsauern Kalk ab (oxalsaueres Zinkoxyd, welches in der freien Essigsäure löslich ist,

kann nicht gefällt werden) und fällt nun das Filtrat heiss mit kohlen-saurem Natron.

γ. Bei gleichzeitigem Vorhandensein von Eisenoxyd wird dieses, vor der Ausfällung des Zinks, durch Aufkochen der essigsauen Flüssigkeit nebst dem grössten Theile der etwa vorhandenen Thonerde niedergeschlagen.

δ. Ist auch Thonerde und Talkerde vorhanden, so muss die essigsaurer Lösung, anstatt durch kohlen-saures Natron, durch Schwefelwasserstoffgas ausgefällt werden. Der Niederschlag (Schwefelzink) wird gesammelt, mit Schwefelwasserstoffwasser sorgfältig ausgesüsst, von Neuem in Salzsäure gelöst und diese Lösung nun mit kohlen-saurem Natron ausgefällt.

ε. Enthält der zinkhaltige Körper auch Nickel, so wird aus der sauren essigsauen Lösung durch Schwefelwasserstoff gleichzeitig mit Schwefelzink auch etwas Schwefelnickel niedergeschlagen. Man muss daher Behufs der Trennung beider die Auflösung dieses letztern Niederschlages mit Aetzammoniak übersättigen und die ammoniakalische Flüssigkeit hierauf mit einem Uebermaasse von Aetzkalkflüssigkeit versetzen, wodurch Nickeloxydhydrat mit apfelgrüner Farbe gefällt wird, Zinkoxyd aber gelöst bleibt und nach Ausscheidung des Nickelniederschlags durch Schwefelwasserstoff als Schwefelzink abgeschieden werden kann.

#### *Cadmium.*

§ 47. Soll die Menge des Cadmiums in einer Flüssigkeit dem Gewichte nach bestimmt werden, so wird diese durch kohlen-saures Kali oder Natron ausgefällt, das kohlen-saure Cadmiumoxyd in einem Filter gesammelt, ausgesüsst, getrocknet und geglüht. Das nach dem Glühen übrig bleibende braune Pulver ist Cadmiumoxyd ( $CdO$ ), dessen Gewicht mit 1,1135 dividirt den Gehalt der Flüssigkeit an reinem Cadmiummetall angiebt.

100 Theile Cadmiumoxyd enthalten nämlich 87,45 reines Cadmium, folglich  $\frac{100}{87,45} = 1,1135$ .

Enthält die Flüssigkeit, deren Cadmiumgehalt bestimmt werden soll, ausser Cadmium noch Erdsalze oder Zink-, Eisen-, Mangan-, Nickel- und Kobaltsalze, so muss sie zuerst nach dem Zusatze von etwas freier Salzsäure, durch Sewefelwasserstoffgas ausgefällt und der wohl ausgesüsst gelbe Niederschlag von Neuem in Salzsäure gelöst werden. Dasselbe muss auch geschehen, wenn die Flüssigkeit Arsen, Zinn oder Antimon enthält; in solchem Falle muss aber ausserdem noch der gelbe Niederschlag vor der Behandlung mit Salzsäure mit Schwefelammonium ausgezogen, und das Ungelöste nach dem Aussüsen nun in Salzsäure gelöst werden. Ist in der cadmiumhaltigen Flüssigkeit ausser Cadmium noch irgend ein anderes durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fallbares Metall (§ 19) enthalten, so versetze man die Auflösung vor der Fällung mit kohlen-saurem Kali mit Aetzammoniak in Ueberschuss, hierdurch werden alle Metalle ausser Cadmium und Kupfer, wenn letzteres vorhanden ist, ausgefällt. Das ammo-

niakalische Filtrat wird, wenn es frei von Kupfer ist, mit kohlensaurem Kali versetzt, bis zur vollständigen Austreibung des Ammoniaks gekocht, und mit dem abgeschiedenen kohlensauren Cadmiumoxyd, wie im Vorhergehenden angegeben, verfahren. Ist aber Kupfer vorhanden, so wird das ammoniakalische Filtrat mit Salzsäure angesäuert, sodann mit metallischem Eisen digerirt, filtrirt, von Neuem angesäuert, und endlich abermals durch Schwefelwasserstoff präcipitirt. Man erhält nun reines Schwefelcadmium. Oder man fällt das Kupfer mit schwefeligsaurer Jodlösung, verjagt durch Aufkochen der vom Kupferjodür getrennten Flüssigkeit die überschüssige schwefelige Säure und fällt nun das Cadmium mittelst Schwefelwasserstoffgases.

#### Blei.

§ 48. Um den Bleigehalt einer Flüssigkeit dem Gewichte nach zu bestimmen, muss das Blei in Bleioxyd verwandelt werden, dessen Gewicht mit 1,077 dividirt die entsprechende Menge reinen Blei's giebt, oder man bestimmt es auch als schwefelsaures Bleioxyd, woraus man durch Division mit 1,3594 die entsprechende Menge Bleioxyd und mit 1,464 die entsprechende Menge reinen Blei's kennen lernt.

100 Theile Bleioxyd enthalten nämlich 92,83 reines Blei, folglich

$$\frac{100}{92,83} = 1,077.$$

100 Theile schwefelsaures Bleioxyd enthalten 73,56 Bleioxyd, denen 68,3 reines Blei entsprechen, folglich  $\frac{100}{73,56} = 1,3594$  und  $\frac{100}{68,3} = 1,464$ .

*a.* Behufs der Verwandlung des Bleigehalts eines Körpers in reines oder schwefelsaures Bleioxyd verfährt man wie nachstehend. Die bleihaltige Verbindung wird, wenn sie nicht in Wasser löslich ist, in der geringsten nöthigen Menge verdünnter Salpetersäure aufgelöst, zu der Auflösung etwas mehr essigsäures Ammoniak zugesetzt, als gerade der angewandten oder vorhandenen Menge der Mineralsäure entspricht, und die Mischung mit einer Auflösung von oxalsaurem Ammoniak gefällt. Das oxalsäure Bleioxyd wird in einem Filter gesammelt, ausgesüsst, getrocknet und in einem kleinen offenen Porcellantiegel geglüht. Oder man versetzt die salpetersäure Auflösung mit einer angemessenen Menge verdünnter Schwefelsäure, verdünnt das Gemisch noch mit etwas Wasser, lässt klar absetzen, sammelt das schwefelsaure Bleioxyd auf einem gewogenen kleinen Filter, süsst es gut aus, lässt es endlich scharf austrocknen und wägt.

*β.* Enthält die fragliche Bleiverbindung noch anderweitige durch Oxalsäure (erdige und metallische Salze) und Schwefelsäure (alkalische Erden) fällbare Substanzen: so muss die salpetersäure Auflösung, nachdem sie mit einem Uebermaasse von essigsäurem Ammoniak versetzt worden, durch Schwefelwasserstoffgas ausgefällt werden. Das Schwefelblei wird in einem Filter gesammelt, mit Schwefelwasserstoffwasser ausgesüsst, getrocknet, vom Filter abgenommen und in kleinen Portionen in concentrirte rauchende Salpetersäure eingetragen, wodurch es in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt wird. Das Gefäss mit dem

schwefelsauren Bleioxyd wird hierauf, um alle überschüssige Salpetersäure zu entfernen, vorsichtig allmähig im Sandbade sehr stark erhitzt, und endlich gewogen.

7. Wenn die Bleiverbindung weder in Wasser, noch in Salpetersäure löslich ist, so muss sie entweder auf nassem oder auf trockenem Wege in Aetzkali gelöst, die alkalische Lösung durch Schwefelwasserstoffgas ausgefällt, und mit dem Schwefelbleiniederschlag ganz wie im Vorhergehenden verfahren werden.

*Wismuth.*

§ 49. Soll die Menge des in einer salpetersauren Flüssigkeit enthaltenen Wismuthoxyds dem Gewichte nach bestimmt werden, so muss man diese mit einem Ueberschusse von kohlen saurem Ammoniak versetzen, die Mischung eine Zeitlang an einem warmen Orte digeriren, dann filtriren, den Niederschlag aussüssen, trocknen und endlich im tarirten Porcellantiegel glühen. Die Gewichtszunahme des Tiegels ist gleich dem Wismuthoxydgehalt der geprüften Flüssigkeit, und giebt mit 1,1127 dividirt dessen Metallgehalt an. — 100 Theile Wismuthoxyd enthalten nämlich 89,87 reines Wismuth, folglich  $\frac{100}{89,87} = 1,1127$ .

Wenn das Auflösungsmittel des Wismuths Salzsäure enthält, so muss diese vor der Fällung entfernt werden, indem unter diesen Verhältnissen, wegen Bildung von basischem Chlorwismuth, eine genaue Bestimmung des Wismuthoxyds nicht erreicht werden kann. Man muss die Auflösung stark mit Wasser verdünnen, nachdem man vorher etwas Essigsäure zugesetzt hat, um die Trübung zu verhindern, dann einen Ueberschuss von Schwefelwasserstoffgas einleiten, den Niederschlag von Schwefelwismuth sammeln, aussüssen, in Salpetersäure lösen, und diese Lösung nun in obiger Weise mit kohlen saurem Ammoniak behandeln. In ähnlicher Weise muss man ebenfalls verfahren, wenn die Wismuthlösung, deren Wismuthgehalt quantitativ bestimmt werden soll, noch mehrere andere durch kohlen saures Ammoniak fällbare Stoffe enthält. Sind in der Flüssigkeit auch Metalle vorhanden, deren Schwefelverbindungen in Schwefelammonium löslich sind (Arsen, Zinn, Antimon), so muss der Schwefelwismuthniederschlag vor der Auflösung in Salpetersäure mit verdünntem Schwefelammonium ausgezogen werden, wodurch man jene Metalle entfernt. Enthält die salpetersaure Auflösung neben Wismuth noch Kupfer oder Cadmium, so können diese durch Aussüssen des mittelst kohlen sauren Ammoniaks gewonnenen Niederschlages mit ätzendem Ammoniak entfernt werden. Nur Blei und Quecksilber, wenn das eine oder andere vorhanden ist, lassen sich auf diese Weise nicht entfernen. Das letztere wird jedoch beim Glühen des Niederschlages verflüchtigt, das erstere aber kann nur durch Behandlung des Niederschlages mit verdünnter Schwefelsäure in geringem Ueberschuss, wodurch es in unlösliches schwefelsaures Bleioxyd, welches beim Abfiltriren im Filter zurückbleibt, verwandelt wird, entfernt werden. Das schwefelsaure Filtrat wird nun von Neuem mittelst kohlen sauren Ammoniaks ausgefällt. Ausserdem kann man auch das Wismuth von den meisten übrigen Substanzen auf folgende

Weise trennen und dann bestimmen: man löst den wismuthhaltigen Körper in Salpetersäure, giesst die salpetersaure Lösung in Wasser, wozu man eine angemessene Menge Schwefelsäure zugesetzt, filtrirt ab, süsst das Filter mit Wasser vollständig aus, lässt die vereinigten Filtrate verdunsten, um die Salpetersäure zu verjagen, verdünnt den Rückstand mit einer angemessenen Menge essigsaurer Ammoniak, dann mit Wasser, und setzt endlich Kochsalzlösung zu. Man lässt absetzen, sammelt den Niederschlag in einem Filter, süsst aus, löst von Neuem in mässig concentrirter Schwefelsäure, wobei, wenn Silber vorhanden war, unlösliches Chlorsilber zurückbleibt, fällt die salzsaure Lösung durch Schwefelwasserstoffgas, sammelt das Schwefelwismuth und bestimmt aus dessen Gewicht durch Division mit 1,226 das Wismuthmetall.

*Kupfer.*

§ 50. Behufs der quantitativen Bestimmung wird das Kupfer gewöhnlich als Kupferoxyd (CuO) abgeschieden. Es wird nämlich die kupferhaltige Flüssigkeit in einem Platin- oder Porcellanschälchen kochend gemacht und darauf reine Aetzkalklösung in einigem Ueberschuss zugesetzt, wodurch Kupferoxyd mit braunschwarzer Farbe niederfällt, dessen Gewicht mit 1,2527 dividirt, den Gehalt an reinem Metall ergibt.

100 Theile Kupferoxyd enthalten nämlich 79,83 reines Kupfer, folglich  $\frac{100}{79,83} = 1,2527$ .

Enthält die kupferhaltige Flüssigkeit noch andere durch Aetzkali fällbare Substanzen, oder auch organische Stoffe, welche die Fällung des Kupfers mehr oder weniger hindern, so muss sie vorher durch Schwefelwasserstoff ausgefällt werden; der Schwefelmetallniederschlag wird auf einem Filter gesammelt mit Schwefelwasserstoffwasser ausgesüsst, mittelst der Spritzflasche in ein Becherglas zurückgespült und von Neuem in Salpetersäure gelöst. Diese Lösung, wenn sie frei von andern Metallen ist, wird nun in der oben angegebenen Weise gefällt. Ist aber darin noch das eine oder das andere von den durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbaren basischen Metalloxyden enthalten, so muss die Lösung vorher mit einem Ueberschuss von kohlen-saurem Ammoniak digerirt, sodann von dem erzeugten Niederschlage abfiltrirt, letzterer mit etwas verdünnter kohlen-saurer Ammoniakflüssigkeit ausgesüsst, das ammoniakalische Filtrat verdunstet, und endlich mit Aetzkalkflüssigkeit behandelt werden. — Aus einer kupferhaltigen Flüssigkeit kann das Kupfer Behufs quantitativer Bestimmung auch als Kupferjodür ausgefällt werden, und zwar in allen Fällen, wo das Lösungsmittel nicht Salpetersäure ist, und die Flüssigkeit weder alkalische Erden, noch auch Blei-, Wismuth-, Quecksilber- und Silberverbindungen enthält. Die Lösung wird zu diesem Behufe mit kohlen-saurem Kali neutralisirt, und mit einer überschüssigen schwefeligen Säure haltigen Jodlösung versetzt, so lange als dadurch noch eine Trübung entsteht. Der Niederschlag wird gesammelt, ausgesüsst, zuerst im Filter bei gelinder Wärme und dann in einer an einem Ende verschlossenen Glasröhre im Chlorecalciumbade scharf getrocknet. Das

Gewicht desselben giebt mit 3 dividirt die demselben entsprechende Menge metallischen Kupfers. Diese Trennungsmethode des Kupfers ist besonders anwendbar, wenn die kupferhaltige Flüssigkeit entweder Cadmium, oder Arsen, oder auch Antimon enthält, oder enthalten könnte.

*Quecksilber.*

§ 51. Wenn der Quecksilbergehalt irgend eines quecksilberhaltigen Körpers quantitativ ermittelt werden soll, so geschieht diess entweder durch Ausscheidung des Quecksilbers als Quecksilberchlorür ( $\text{Hg}^2\text{Cl}^2$ ), dessen Gewicht durch Division mit 1,1748 die entsprechende Menge metallisches Quecksilber giebt, oder als regulinisches Quecksilber.

100 Theile Quecksilberchlorür enthalten 85,12 reines Quecksilber, folglich  $\frac{100}{85,12} = 1,1748$ .

*α.* Wenn das Quecksilber als Oxydul in einer Flüssigkeit, welche übrigens nebenbei kein Silber enthalten darf, vorhanden ist, so findet die Verwandlung in Chlorür ganz einfach auf die Weise statt, dass man die Flüssigkeit so lange mit verdünnter Salzsäure versetzt, als noch dadurch eine Trübung stattfindet, worauf man den Niederschlag in einem Filter sammelt, mit reinem Wasser aussüsst und endlich bei gelinder Wärme trocknet. Enthält die Flüssigkeit neben Quecksilberoxydul auch Bleioxyd, so muss man sie vor der Ausfällung durch Salzsäure entweder stark verdünnen, oder mit verdünnter reiner Schwefelsäure ausfällen. — Ist das Quecksilber als Chlorid (Aetzsublimat) in der Flüssigkeit enthalten, so versetzt man diese mit einer angemessenen Menge ameisensauren Natrons oder Kali und setzt die Mischung durch mehrere Tage einer Temperatur von 50 bis 60°C aus, oder so lange bis ein mittelst eines Glasstabes herausgenommener Tropfen auf einem blanken Kupferblech keine Verquickung hervorbringt. Man sammelt das Quecksilberchlorür und verfährt weiter, wie im Vorhergehenden. — Ist das Quecksilber als Oxyd in der Flüssigkeit vorhanden, so setzt man derselben etwas Salzsäure zu und neutralisirt mit Aetzkalkflüssigkeit; doch so dass sie noch ein wenig sauer bleibt. Enthält die quecksilberoxydhaltige Flüssigkeit gleichzeitig auch Oxydul, so muss dieses durch Kochen mit Königswasser in Chlorid verwandelt werden: worauf die freie Säure in der oben erwähnten Weise abgestumpft und wie angeführt weiter verfahren wird. — Ist das Quecksilber in einer in Wasser und Salzsäure unlöslichen Verbindung enthalten, so löst man diese in Königswasser wieder auf, und verfährt mit der Auflösung wie im Vorhergehenden angegeben.

*β.* Die Abscheidung des Quecksilbers in metallischem Zustande geschieht am besten mittelst ameisensauren Natrons oder phosphoriger Säure, indem man die salzsaure quecksilberhaltige Flüssigkeit mit einer angemessenen Menge des einen oder des andern von den genannten Reagentien in einem verkorkten Kölbchen heiss digerirt. Man giesst die klare Flüssigkeit von den Quecksilberkugeln ab, wäscht sie zuerst mit salzsäurehaltigem, sodann mit reinem Wasser ab, schüttet sie hierauf in einen tarirten Platin- oder Porcellantiegel und nimmt den

grössten Theil des über dem Quecksilber stehenden Wassers durch Einsaugen in Löschpapier fort. Wenn diess geschehen ist, lässt man das Quecksilber an der Luft vollends trocken werden, und wägt es. Anstatt der Ameisensäure und der phosphorigen Säure kann man als Reductionsmittel auch eine, überschüssige Säure enthaltende, Auflösung von Zinnchlorür anwenden, doch hat diese öfters den Uebelstand, dass das metallische Quecksilber sich weit schwieriger in grösseren Kugeln vereinigt, wodurch es nothwendig wird, den schwarzen pulverigen Niederschlag, nachdem die Flüssigkeit davon abgossen, einige Minuten mit frischer Salzsäure zu kochen.

*Silber.*

§ 52. Die Trennung des Silbers von andern Körpern und die quantitative Bestimmung desselben geschieht mittelst verdünnter Salzsäure, wovon man so lange zu der mit etwas Salpetersäure sauer gemachten und erwärmten Silberlösung zusetzt, als noch dadurch eine weisse Trübung stattfindet. Man lässt den Niederschlag sich setzen, giesst die klare Flüssigkeit behutsam ab, übergiesst von Neuem mit heissen reinem Wasser, lässt absetzen und sammelt endlich das Chlorsilber in einem kleinen Filter. Man süsst mit heissem Wasser aus, trocknet, schüttet endlich das Chlorsilber in einen tarirten kleinen Porcellantiegel, verbrennt das Filter auf dem Deckel eines Platintiegels zu Asche und bedeckt mit demselben den Porcellantiegel, worin das Chlorsilber geschmolzen und nach dem Erkalten gewogen wird. Die Gewichtszunahme des Tiegels giebt mit 1,3274 dividirt die entsprechende Menge Silber.

100 Theile geschmolzenes Chlorsilber enthalten 75,33 reines Silber, folglich  $\frac{100}{75,33} = 1,3274$ . — Wenn die Silberlösung nebenbei Quecksilberoxydul enthält, so muss dieses vorher durch Salpetersäure in Oxyd verwandelt werden; enthält sie Bleioxyd, so wird sie vor der Ausfällung des Silbers entweder sehr stark verdünnt, oder mittelst verdünnter Schwefelsäure ausgefällt, und die vom schwefelsauren Bleioxyd getrennte Flüssigkeit nun durch Salzsäure niedergeschlagen. Ist die Silberverbindung in Wasser nicht löslich, so löst man sie in mässig verdünnter Salpetersäure auf; löst sie sich auch darin nicht auf, so behandelt man sie mit Königswasser, wodurch das Silber in Chlorsilber verwandelt wird, und als solches nach dem Verdünnen des sauren Gemisches mit Wasser zurückbleibt.

*Platin.*

§. 53. Um den Platingehalt einer Flüssigkeit dem Gewichte nach zu bestimmen, verwandelt man das Platin am zweckmässigsten in Ammonium-Platinchlorid, welches beim vorsichtigen Glühen das Platin in reinem Zustande und ohne allen Verlust zurücklässt. Da keine andere Metalle (Iridium und Palladium ausgenommen) in ähnlicher Weise gefällt werden können, so giebt dies Verfahren auch ein Mittel an die Hand, das Platin von anderen Körpern, mit denen es gleichzeitig in der Auflösung vorhanden sein kann, zu trennen.

Der platinhaltige Körper wird in Königswasser gelöst, die Auflösung concentrirt, dann mit Weingeist aufgenommen und diese Lösung mit einer Auflösung von Chlorammonium in Weingeist niedergeschlagen. Der Niederschlag wird gesammelt, mit einer weingeistigen Lösung von Salmiak ausgesüsst, scharf getrocknet und darauf in dem zusammengelegten Filter in einem bedeckten tarirten Platintiegel bis zum anhaltenden Glühen erhitzt. Sobald keine Dämpfe mehr entweichen, nimmt man den Deckel des Tiegels hinweg, damit die Papierkohle verbrennen könne, lässt dann erkalten und wägt.

Wenn der platinhaltige Körper das Platin etwa im Zustande von Platinsalmiak oder Kalium-Platinchlorid enthält, wodurch es in Königswasser äusserst schwer löslich wird, so muss der Körper vorher im Porzellantiegel behutsam stark ausgeglüht werden, und der Rückstand, bei Gegenwart von Kali vorher mit kochendem Wasser erschöpft werden, bevor man ihn der Behandlung mit Königswasser unterwirft.

#### Gold.

§ 54. Die Abscheidung des Goldes aus einfachen und gemengten Verbindungen und die Gewichtsbestimmung desselben geschieht, indem man den Körper in Wasser, Salzsäure oder Königswasser auflöst, je nachdem derselbe in dem einen oder dem andern Lösungsmittel löslich ist, die Auflösung verdunstet, um die noch vorhandene Salpetersäure auszutreiben, den Rückstand in Wasser aufnimmt, die Auflösung mit etwas Salzsäure und dann mit aufgelöstem schwefelsauren Eisenoxydul oder mit einer Auflösung von Eisenchlorür, wenn etwa Substanzen vorhanden sind, welche durch die Schwefelsäure des Vitriols gefällt werden können, versetzt und die Mischung eine Zeit lang digerirt. Man sammelt das reducirte Gold in einem Filter, süsst es aus, glüht und wägt. — Wenn Umstände es wünschenswerth machen, kein Eisen in die Auflösung bringen zu dürfen, muss man die Reduction des Goldes mittelst Oxalsäure bewerkstelligen, und zu diesem Behufe die Goldauflösung 24 Stunden und darüber mit der Oxalsäure warm digeriren. Das Gold scheidet sich hier nicht als Pulver aus, wie bei der Reduction durch schwefelsaures Eisenoxydul, sondern wie schon erwähnt, in feinen gelben Lamellen, die sich bei kleinen Mengen Gold an die Wände des Gefässes absetzen.

Wenn das Gold mit mehr als 15 Proc. Silber legirt ist, so kann es nicht mittelst Königswasser gelöst werden, weil der Körper sich mit Chlorsilber bedeckt, welches den weitem Angriff der Säure hindert. Beträgt der Silbergehalt 80 Proc. und darüber, so kann man Salpetersäure anwenden, wodurch das Silber gelöst wird, das Gold aber zurückbleibt. Beträgt der Silbergehalt weniger als 80 Proc., aber mehr als 15, so kann weder Königswasser noch Salpetersäure unmittelbar angewandt werden, sondern man muss die Legirung mit der dreifachen Menge reinen Blei's zusammenschmelzen, und diese Mischung dann mit mässig verdünnter Salpetersäure behandeln, wobei das Gold zurückbleibt.

## Zinn.

§ 55. Die Gewichtsbestimmung des Zinngehaltes eines Körpers geschieht gewöhnlich durch Verwandlung des Zinn's in Zinnoxid, dessen Gewicht durch Division mit 1,272 die correspondirende Menge reinen Zinn's giebt.

100 Theile geglühtes Zinnoxid enthalten nämlich 78,62 reines Zinn folglich  $\frac{100}{78,62} = 1,272$ .

*α.* Wenn der zinnhaltige Körper eine saure Auflösung ist, so versetzt man eine gewogene Menge derselben mit einem Uebermaasse von Salpetersäure, lässt die Mischung zur Trockne verdunsten, übergießt den Rückstand von Neuem mit etwas concentrirter Salpetersäure; lässt abermals eintrocknen, kocht den Rückstand mit Wasser aus, sammelt das Oxyd in einem Filter, lässt trocken werden, glüht und wägt. Diese Methode kann auch befolgt werden, wenn sich ausser Zinn noch andere Metalle, ausgenommen Antimon und Arsen, in der Auflösung befinden.

*β.* Ist der zinnhaltige Körper ein starrer Körper, aber in Salzsäure löslich, so löst man ihn in letzterer auf, und verfährt mit dieser Auflösung wie im Vorhergehenden.

*γ.* Ist der zinnhaltige Körper eine Legirung, welche übrigens frei von Antimon, Arsen, Gold und Platin ist, so kann sie unmittelbar mit mässig verdünnter Salpetersäure behandelt werden. Das Zinnoxid bleibt nach dem Auswaschen ungelöst zurück.

*δ.* Ist der zinnhaltige Körper nicht in Salzsäure, aber in Königswasser löslich, so übergießt man ihn in einem Kolben mit Salzsäure, erhitzt bis zum Kochen und setzt in kleinen Portionen chloresaures Kali zu, bis alles aufgelöst ist. Man giesst die Auflösung in ein Porcellanschälchen, versetzt mit Salpetersäure, und verfährt weiter wie unter *α* angegeben.

*ε.* Ist der zinnhaltige Körper weder in Salzsäure, noch in Königswasser löslich, so vermischt man ihn mit dem Vierfachen eines Gemenges aus 3 trockenem kohlensauren Natron und 1 salpetersaurem Kali und glüht in Platintiegel. Man löst die geglühte Masse in verdünnter Salpetersäure auf, versetzt die Auflösung hierauf mit einem Uebermaasse von Salpetersäure und verfährt weiter wie unter *α* angegeben. Man kann auch die geglühete alkalische Masse in Salzsäure lösen, die Lösung durch Schwefelwasserstoffgas ausfällen, das Schwefelzinn von Neuem, wie unter *δ* angegeben, mittelst Chlor auflösen und diese Lösung nun mit Salpetersäure verdunsten. Endlich kann man auch die salzsaure Auflösung durch Aetzammoniak möglichst neutralisiren, hierauf einen Ueberschuss von Schwefelammonium zusetzen, das Ganze in einem verschlossenen Gefäss eine Weile digeriren und endlich auf ein Filter giessen. Man süsst das Filter mit verdünntem Schwefelammonium aus, versetzt die gesammten Filtrate mit Salzsäure in Ueberschuss und lässt in gelinder Wärme digeriren, bis aller Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden. Man sammelt das Schwefelzinn und behandelt es wie in *δ* angegeben.

ζ. Wenn der fragliche zinnhaltige Körper gleichzeitig auch Antimon enthält, so ist das in letzter Instanz gewonnene Zinnoxid antimonhaltig, man muss es mit mässig verdünnter Salzsäure auskochen und diese Lösung in sehr gelinder Wärme mit einem Blech von reinem Zinn eine Zeitlang digeriren, wodurch das Antimon als Metallpulver niedergeschlagen wird. Es wird auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, bei gelinder Wärme getrocknet, gewogen und die seinem Gewicht entsprechende Menge Zinnoxid vom ursprünglichen Gewichte des letztern abgezogen. Anstatt das bereits geglühte Oxydgemenge mit Salzsäure auszukochen, kann auch die Auflösung des Schwefelniederschlags in chlorhaltiger Salzsäure in zwei Theile getheilt, und aus dem einen beide Metalle durch Zink, aus der andern das Antimon allein durch Zinn ausgefällt werden.

η. Wenn Zinn und Arsen zusammen in dem fraglichen Körper enthalten sind, so finden sich beide als Schwefelverbindungen in dem mittelst Salzsäure in der geschwefelten ammoniakalischen Flüssigkeit veranlasseten Niederschläge. Dieser wird nun, wie unter δ angegeben, zu Zinn- und Arsenchlorid gelöst, und die Lösung mit aufgelöstem essigsauerm Natron versetzt, wodurch Zinnoxidhydrat gefällt wird, das Arsen aber als arsensaures Natron gelöst bleibt. Das Zinnoxidhydrat wird sorgfältig ausgesüsst und durch Behandlung mit Salpetersäure in unlösliches Zinnoxid verwandelt.

*Antimon.*

§ 56. Die Mengebestimmung des Antimons in antimonhaltigen Körpern geschieht dadurch, dass man es in antimonsaure antimonige Säure ( $\text{Sb}^2\text{O}^3 + \text{Sb}^2\text{O}^5$ ) verwandelt, und daraus je nach den Umständen den Gehalt an Antimonmetall, antimoniger Säure, Antimonsäure, antimonigem Sulfid oder Antimonsulfid oder an Brechweinstein berechnet.

Die antimonsaure antimonige Säure enthält in 100 Theilen 80,13 Metall, folglich  $\frac{100}{80,13} = 1,2479$  als Divisor jeder Menge dieser Verbindung, um die entsprechende Menge reinen Metalls kennen zu lernen.

80,13 Antimonmetall sind = 95,03 antim. Säure (Antimonoxyd),  
 " " " = 104,964 Antimonsäure  
 " " " = 110,114 antimonigem Sulfid.  
 " " " = 130,102 Antimonsulfid.  
 " " " = 221,048 Brechweinstein,  
 folglich  $\frac{80,13}{95,03} = 0,8432$ ,  $\frac{80,13}{104,964} = 0,7634$ ,  $\frac{80,13}{110,114} = 0,7277$ ,  
 $\frac{80,13}{130,102} = 0,6159$ ,  $\frac{80,13}{221,048} = 0,3623$  als Divisoren jedweder Menge

Antimonmetalls, um die entsprechenden Mengen der genannten Antimonverbindungen kennen zu lernen.

α. Behufs der Umwandlung in antimonsaure antimonige Säure wird der Körper in heisser concentrirter Salzsäure gelöst, je nach

Bedürfniss ohne oder mit vorsichtigem Zusatz von chlorsaurem Kali; die Auflösung mit etwas aufgelöster Weinsteinsäure vermischt, dann mit Wasser verdünnt, und die Mischung mit einem Uebermaas von Schwefelwasserstoffgas versetzt. Nachdem das Schwefelantimon sich vollständig abgelagert hat, wird es in einem Filter gesammelt, ausgesüsst, in heisser Salzsäure gelöst, die Auflösung erwärmt, um allen Schwefelwasserstoff auszutreiben, dann mit Aetzammoniak gefällt. Man lässt den Niederschlag sich setzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, übergiesst den Bodensatz mit concentrirter Salpetersäure, verdunstet und steigert die Erhitzung allmählig bis zur Rothglühhitze, welche man eine Zeit lang fort unterhält. Der weisse Rückstand ist antimonige Säure (antimonsaure antimonige Säure).

β. Ist der fragliche Körper schon an und für sich eine Flüssigkeit oder in Wasser löslich, so fällt man diese Lösung, nachdem man etwas Salzsäure zugesetzt hat, geradeweges mit Schwefelwasserstoffgas, und verfährt dann weiter wie oben angegeben. Wird die antimonhaltige Flüssigkeit durch Verdünnen mit Wasser getrübt, so setzt man etwas Weinsteinsäurelösung zu, wodurch die Trübung verhindert wird. Enthält die antimonhaltige Flüssigkeit noch andere, durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbare, aber in Schwefelammonium unlösliche Metalle, so muss der Schwefelmetallniederschlag mit Schwefelammoniumflüssigkeit erschöpft, die abfiltrirte ammoniakalische Flüssigkeit von Neuem durch Salzsäure gefällt und mit diesem Niederschlag nun wie angegeben verfahren werden.

γ. Wenn der antimonhaltige Körper in Salzsäure unlöslich ist, so wird er aufs feinste zerrieben mit dem Vierfachen aus reinen Materialien bereiteter Schwefelleber innig gemengt, im Porcellantiegel geschmolzen, die geschmolzene Masse in Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure gefällt, und dieser Niederschlag wie im Vorhergehenden behandelt.

δ. Ist der antimonhaltige Körper gleichzeitig zinn- oder arsenhaltig, so werden die Metalle in ähnlicher Weise, wie § 55 beim Zinn angegeben, bestimmt.

#### Arsen.

§ 57. Soll die Menge des Arsens dem Gewichte nach bestimmt werden, so muss es in arseniges Sulfid ( $\text{As}^2 \text{S}^3$ ) verwandelt werden und dieses, wenn es weder mechanisch-eingemengten Schwefel, noch auch Arsensulfid ( $\text{As}^2 \text{S}^5$ ) enthält, in einem gewogenen Filter gesammelt, mit ausgekochtem Wasser ausgewaschen, dann vorsichtig getrocknet und gewogen werden. Die Gewichtszunahme des Filters wird dann durch 1,642 dividirt, wodurch man als Quotient die entsprechende Menge Arsenmetalls erhält. Um die entsprechende Menge arseniger Säure zu finden, muss die Division mit 1,2448 geschehen. —

Die Verwandlung in arseniges Sulfid geschieht dadurch, dass man den arsenikalischen Körper in Salzsäure, je nach Bedürfniss mit oder ohne Zusatz von chlorsaurem Kali, löst, die Lösung, wenn durch Schwefelwasserstoff fällbare basische Metalle vorhanden sind, mit Aetzammoniak neutralisirt und dann Schwefelammonium im Ueberschuss

zusetzt, damit unter öfterem Umschütteln digerirt, abfiltrirt und das Ungelöste wohl aussüsst; das geschwefelte ammoniakalische Filtrat wird mit Salzsäure übersättigt, wodurch das Schwefelarsen von Neuem niederfällt und nun abermals in Salzsäure mit Zuziehung von chloresurem Kali gelöst wird.

Wenn die saure Lösung ursprünglich keine durch Schwefelammonium aus alkalischen Flüssigkeiten fällbaren basischen Metalle enthält, so kann natürlicherweise die oben erwähnte Behandlung unterbleiben.

Die saure arsenikalische Lösung muss nun, falls Antimon und Zinn vorhanden sind, mit essigsurem Natron ausgefällt werden. Das Arsen ist in der Lösung als Arsensäure vorhanden, und um diese zu arseniger Säure zu reduciren, muss die Lösung mit schwefeliger Säure im Uebermaass versetzt und dann bis zum Verschwinden allen Geruchs gekocht werden. Darauf wird sie mit Schwefelwasserstoff gefällt, indem man das Gas so lange durch die Auflösung strömen lässt, bis diese vollständig damit gesättigt ist, worauf man sie so lange an einem sehr mässig erwärmten Orte hinstellt, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist. Der Niederschlag ist arseniges Sulfid.

Bei Abwesenheit von Zinn und Antimon kann auch so verfahren werden, dass man das bei der ersten Fällung aus der geschwefelten ammoniakalischen Flüssigkeit gewonnene, Schwefel eingemengt enthaltende Arsensulfid mit 3 Theilen reinem Salpeter, 2 Theilen trockenem reinem kohleensäuren Natron gemischt, in einem Porcellantiegel vorsichtig schmilzt, den Rückstand mit Wasser aufnimmt, mit Salpetersäure neutralisirt, mit der Auflösung einer genau bestimmten Menge metallischen Eisens in Salpetersäure vermischt und das Ganze hierauf durch überschüssiges Aetzammoniak fällt. Der Niederschlag wird sorgfältig ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Der Glührückstand wird gewogen, die Menge des darin enthaltenen Eisenoxyds aus der Menge des aufgelösten metallischen Eisens berechnet und der Ueberschuss (Arsensäure) dann mit 1,531 dividirt. — Der Quotient giebt die Menge des metallischen Arsens.

## 2. Quantitative Bestimmung der Säuren und ihrer Stellvertreter.

### *Schwefelsäure.*

§ 58. Die Bestimmung des Schwefelsäuregehalts eines Körpers dem Gewichte nach geschieht entweder durch Induction mittelst der in § 19. Nr. 31 beschriebenen salpetersauren Barytlösung, oder indem man die Schwefelsäure an Baryt überträgt und aus der Menge des entstandenen, sorgfältig ausgesüsst und geglühten schwefelsauren Baryts die Menge der Schwefelsäure berechnet. — 100 Theile schwefelsaurer Baryt enthalten 34,37 Schwefelsäure, folglich  $\frac{100}{34,37} = 2,909$

als Divisor jeder Menge gewonnenen schwefelsauren Baryts, um die entsprechende Menge Schwefelsäure kennen zu lernen.

Wenn die zu prüfende Flüssigkeit neutral ist, so muss sie vorher durch etwas verdünnte Salpetersäure sauer gemacht werden. — Wenn

die Substanz, deren Gehalt an Schwefelsäure bestimmt werden soll, in Wasser unlöslich ist, so wird sie in einer hinreichenden Menge verdünnter Salpetersäure gelöst, diese Lösung mit Wasser verdünnt und nun wie im Vorhergehenden behandelt. Ist der Körper nicht bloß in Wasser, sondern auch in verdünnter Salpetersäure unlöslich, so wird er mit dem doppelten Gewichte reinem kohlen-sauren Natron gemengt und in einem Platintiegel geschmolzen. Hat man es mit einem bleioxydhaltigen Körper zu thun, so ist es gut, dem kohlen-sauren Alkali etwa  $\frac{1}{8}$  salpetersaures Kali zuzumischen und die Hitze nur bis zum breiigen Schmelzen des Gemenges zu steigern. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser aufgenommen, das Unlösliche sorgfältig ausgesüsst, die Filtrate mit verdünnter Salpetersäure über-sättigt und in mehr erwähnter Weise gefällt.

*Phosphorsäure.*

§ 59. Die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure findet mehr, als bei irgend einer andern Säure, auf indirectem Wege statt.

*a.* Wenn der zu prüfende Körper eine wasserhaltige Phosphor-säure ist, welche sonst keine anderen Stoffe enthält, so wägt man eine solche Menge davon, deren Säuregehalt etwa 20 Gran beträgt, was man annähernd genug mittelst der acidimetrischen Flüssigkeit (vgl. § 92.) bestimmen kann, und wovon 1 Volum eben dieser Menge Phosphorsäure entspricht, fügt 40 Grane frisch geglühten Bleioxyd's hinzu, dampft die Mischung zur Trockniss ab, und erhitzt den Rück-stand in einem tarirten Platinschälchen allmähig bis zum starken Glühen. Was nun die geglühte Masse mehr wiegt, als das angewandte Bleioxyd, ist Phosphorsäure. Diese Bestimmungsweise ist auch dann anwendbar, wenn die Phosphorsäure nebenbei Salpetersäure oder Am-moniak enthält. Ist aber Schwefelsäure oder Salzsäure vorhanden, so müssen diese in einer neuen, mit der im ersten Versuch angewandten gleich grossen, Portion von der Säure bestimmt, und dann von der anfangs berechneten Säuremenge in Abrechnung gebracht werden.

*β.* Wenn die Phosphorsäure, deren Menge besimmt werden soll, mit einer alkalischen Base, Kali oder Natron, verbunden ist, so wird die Anflösung durch kohlen-säurefreies Ammoniak alkalisch gemacht, die Mischung hierauf durch essigsauren Baryt gefällt, der Niederschlag gesammelt, ausgesüsst, getrocknet, geglüht und gewogen. Derselbe Niederschlag wird nun mit einem Ueberschuss von verdünnter Schwe-felsäure digerirt, hierauf filtrirt, gut ausgesüsst, und nach dem Trocknen abermals geglüht. Man dividirt das Gewicht des gewonnenen Schwer-spaths mit 1,5236 und erhält hierdurch die Menge des darin enthal-tenen Baryts. Der Unterschied zwischen diesem Gewichte und dem des ursprünglichen, mittelst essigsauren Baryts erhaltenen, Niederschla-ges, ist Phosphorsäure. — 100 Theile schwefelsauren Baryt enthalten nämlich 65,63 Baryt, folglich  $\frac{100}{65,63} = 1,5236$ .

*γ.* Befindet sich die Phosphorsäure mit einer alkalischen Erde (Baryt, Strontian, Kalk) verbunden, so löst man eine gewogene Menge von der Verbindung in verdünnter Salzsäure auf, und fällt aus dieser

Auflösung, wenn die Base Baryterde ist, diese durch Schwefelsäure und bestimmt aus dem Gewichte des Schwerspaths durch Division desselben mit 1,5236 die demselben entsprechende Baryterde. Die Phosphorsäure ergibt sich nun aus dem Verluste. — Ist die Basis Strontian oder Kalk, so muss die salzsaure Auflösung mit Weingeist versetzt, und dann verdünnte Schwefelsäure zugesetzt werden. Der schwefelsaure Niederschlag wird gesammelt, mit Weingeist ausgesüsst, getrocknet, geglüht, und gewogen. Aus dem Gewicht ergibt sich nun durch Rechnung der Gehalt an Strontianerde oder Kalkerde, indem man nämlich das Gewicht des Niederschlages im ersten Falle mit 1,774, im zweiten mit 2,407 dividirt. Das Fehlende wird als Phosphorsäure berechnet. — 100 Theile schwefelsaurer Strontian enthalten nämlich 56,36 Strontian, folglich  $\frac{100}{56,36} = 1,774$ . — 100 Theile

schwefelsaurer Kalk enthalten 41,53 Kalkerde, folglich  $\frac{100}{41,53} = 2,407$ .

δ. Ist die Phosphorsäure mit Silberoxyd verbunden, so löse man eine gewogene Menge von der Verbindung in verdünnter Salpetersäure auf, schlage das Silber mittelst Salzsäure nieder, und berechne aus der Menge des Chlorsilbers das Silberoxyd, welches mit der Säure verbunden war, und das Fehlende als Phosphorsäure. Das dem Chlorsilber correspondirende Silberoxyd wird aber gefunden, wenn man das Gewicht des ersteren mit 1,236 theilt. — 100 Chlorsilber enthalten nämlich 75,33 Theile Silber = 80,90 Silberoxyd, folglich  $\frac{100}{80,90} = 1,236$ .

ε. Wenn die Phosphorsäure mit Bleioxyd verbunden ist, so wird die Verbindung ebenfalls in verdünnter Salpetersäure gelöst, verdünnte Schwefelsäure zugesetzt und die Mischung mit Weingeist vermischt, wodurch alles schwefelsaure Bleioxyd niedergeschlagen wird. Man sammelt es in einem Filter, süsst es mit Weingeist aus, und berechnet aus der Menge desselben, durch Division mit 1,359, das Bleioxyd, welches mit der Phosphorsäure verbunden war. Das Fehlende ist Phosphorsäure. 100 Theile wasserleeres schwefelsaures Bleioxyd enthalten nämlich 73,56 Bleioxyd, folglich  $\frac{100}{73,56} = 1,359$ .

ζ. Wenn die Phosphorsäure mit einem Metall verbunden ist, welches aus saurer Auflösung durch Schwefelwasserstoff gefällt wird, Blei- und Silberoxyd und Quecksilberoxydul ausgenommen, so löse man die Verbindung in verdünnter Salzsäure auf, schlage das Metall durch Schwefelwasserstoff nieder, filtrire die saure Flüssigkeit ab, lasse zuerst in einer Porcellanschale und dann in einem tarirten Platintiegel mit Deckel so lange verdunsten, bis ein in dem leeren Raum des Tiegels gehaltener Glasstab beim Eintauchen in verdünnte Silberlösung diese nicht mehr trübt. Man lässt erkalten, nimmt mit etwas Wasser auf, setzt Bleioxyd zu, und verfährt überhaupt weiter wie unter α angegeben.

η. Wenn die Phosphorsäure mit einem Metalloxyd verbunden ist, welches aus saurer Auflösung durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt wird, z. B. Eisen, Zink, Mangan, so löse man eine gewogene Menge

von der Verbindung in der geringsten nöthigen Menge verdünnter Salpetersäure auf, übersättigte die Auflösung mit Aetzammoniak und leite nun Schwefelwasserstoffgas ein bis zur Sättigung. Man filtrirt, süsst den Schwefelmetallniederschlag mit Schwefelwasserstoffwasser vollständig aus, und versetzt endlich die vermischten Filtrate mit Essigsäure bis zur stark sauren Reaction. Man lässt es in einem Porcellanschälchen im Sandbade verdunsten, verdünnt von Neuem mit Wasser, filtrirt von dem abgeschiedenen Schwefel ab, versetzt das Filtrat mit etwas Salpetersäure und verdunstet abermals, um die etwa noch vorhandene Essigsäure auszutreiben; man giesst nun den Rückstand in eine tarirte Platinschaale, setzt viermal so viel frischgeglühten Bleioxyds zu, als von der fraglichen Verbindung in Arbeit genommen; und verfährt weiter wie unter  $\alpha$ . — Anstatt des eben beschriebenen Verfahrens mittelst Schwefelammoniums, kann man auch folgendes einschlagen: man mischt eine gewogene Menge von der Verbindung mit dem dreifachen Gewichte trocknen kohlen-sauren Kalis, glüht das Gemeng im Platintiegel, behandelt die geglühete Masse mit Wasser, welches phosphorsaures Alkali und das überschüssige kohlen-saure Alkali auflöst, während die Basen ungelöst zurückbleiben. Man versetzt die Filtrate mit Essigsäure bis zur schwach-sauren Reaction, erwärmt eine Weile um die Kohlensäure auszutreiben, macht dann durch kohlen-säurefreies Aetzammoniak etwas alkalisch, fällt mit essigsauerm Baryt und verfährt überhaupt weiter wie unter  $\beta$  angeben. Diese Trennungs- und Bestimmungsmethode der Phosphorsäure lässt sich nicht bloß auf die vorbenannten Verbindungen, sondern auch auf alle Verbindungen der Phosphorsäure mit solchen Basen anwenden, welche durch kohlen-saures Alkali nicht gelöst werden, so die alkalischen Erden, Talkerde, das Kupfer- und das Kadmiumoxyd.

$\vartheta$ . Am schwierigsten ist die Bestimmung der Phosphorsäure, wenn sie mit Thonerde verbunden ist. Am kürzesten ist noch folgendes Verfahren: man löst eine gewogene Menge von der Verbindung in verdünnter Aetzkalkflüssigkeit, wovon man die geringste nöthige Menge anwendet, vermischt diese Lösung mit einer angemessenen Menge einer ebenfalls alkalischen Bleioxydlösung und giesst nun diese Mischung in verdünnte Essigsäure, so dass die Essigsäure nicht ganz neutralisirt wird. Das niederfallende phosphorsaure Bleioxyd wird gesammelt, und wie unter  $\epsilon$  weiter analysirt. Aus der vom phosphorsauren Bleioxyd abfiltrirten essigsauen Flüssigkeit wird der Bleiüberschuss durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen, und aus der vom Schwefelblei getrennten Lösung die Thonerde ausgefällt. Durch Vergleichung des Gesamtgewichts der Phosphorsäure und der Thonerde mit dem Gewichte der in Arbeit genommenen Menge von der Substanz kann die Richtigkeit der Untersuchung controllirt werden.

#### Borsäure.

§ 60.  $\alpha$ . Man bestimmt den Gehalt einer borsäurehaltigen Flüssigkeit, welche keine anderweitigen Säuren, ausser etwa Salpetersäure und ebenso auch keine basischen Körper enthält, dadurch, dass man zur Auflösung einer genau gewogenen Menge frisch geglühten

Bleioxyds zusetzt, darauf unter Umrühren bis zur Trockne verdunstet und den Rückstand in einer kleinen tarirten Platinschaale glüht. Die Menge der Borsäure ergibt sich dann, wenn man das Gewicht des verwandten Bleioxyds von dem der geglühten Masse abzieht.

β. Wenn die Borsäure mit einer alkalischen Base verbunden ist, so zerreibt man die Verbindung höchst fein, mischt dazu das dreifache Gewicht essigsauren Baryts und rührt das Ganze mit wenigem Wasser zu einem Brei. Man lässt einige Zeit hindurch auf einander einwirken, übergiesst dann die Mischung mit 60—70 procentigem Weingeist, welcher das entstandene essigsaure Alkali und den in Ueberschuss zugesetzten Baryt auflöst, den borsäuren Baryt aber ungelöst zurücklässt. Man süsst diesen mit Weingeist aus, trocknet, glüht und wägt ihn. Die geglühte Masse wird von Neuem in verdünnter Salzsäure gelöst, der Baryt mit Schwefelsäure gefällt, der schwefelsaure Baryt gesammelt und aus dessen Gewicht der darin enthaltenen Baryt berechnet, welchen man nun vom Gewicht des geglühten borsäuren Baryts abzieht. Der Rest wird als Borsäure in Rechnung gebracht.

γ. Wenn die Borsäure mit einer alkalischen Erde oder mit einem Metalloxyd verbunden ist, so muss die Verbindung durch Schmelzen mit der dreifachen Menge kohlsauren Natrons zersetzt werden. Die geglühte Masse wird mit Wasser ausgezogen, die Lösung mit Essigsäure neutralisirt, eingetrocknet und damit wie im Vorhergehenden verfahren.

#### *Kieselsäure.*

§ 61. Die Kieselsäure muss behufs der quantitativen Bestimmung stets in reiner Form abgeschieden werden. α. Wenn der Körper eine Flüssigkeit ist, so versetzt man ihn mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction, wenn sie nicht an und für sich schon stark sauer ist. Kieselsäure haltige alkalische Flüssigkeiten erleiden hierbei, wenn sie nicht sehr stark sauer sind, meistens schon eine Trübung durch sich abscheidende Kieselsäure. Die saure Mischung wird behutsam bis zur Trockne verdunstet, der trockene Rückstand mit etwas Wasser, dem ein wenig Salzsäure zugesetzt worden, benässt, und nach einiger Zeit mit einer grösseren Menge reinen Wassers aufgenommen. — Die Kieselsäure bleibt in Gestalt von leichten weissen Flocken ungelöst zurück. Sie wird in einem Filter gesammelt, ausgesüsst, getrocknet, geglüht und noch heiss gewogen.

β. Wenn der Körper in Wasser unlöslich ist, so wird er mit concentrirter Salzsäure aufgeschlossen. Das Verhalten der in Wasser unlöslichen kieselsäuren Verbindungen zur Salzsäure ist aber sehr verschieden. Manche werden sehr leicht und schnell aufgeschlossen, andere nur schwierig und erfordern anhaltende Digestion, nachdem sie vorher möglichst fein gepulvert worden; noch andere endlich sind durch Salzsäure gar nicht aufschliessbar. Zu diesen letzteren gehören besonders die feldspathartigen Silicate. Durch Salzsäure schwierig aufschliessbare Silicate, welche weder Kalk, Baryt noch Strontian enthalten, können durch Schwefelsäure aufgeschlossen werden, indem man sie fein gepulvert in einem Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure zu einem Brei anrührt, eine Zeit lang bei 150—200° digerirt

und dann allmählig die Hitze soweit steigert, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen. Der Rückstand wird dann mit Salzsäure aufgenommen, wobei die Kieselsäure zurückbleibt. — Der Feldspath kann durch Glühen mit schwefelsaurem Eisenoxyd aufgeschlossen werden.

*Kleesäure.*

§ 62. Um den Gehalt eines Körpers an Kleesäure den Gewichte nach zu bestimmen, muss diese an Kalk übertragen und der gewonnene oxalsaure Kalk endlich durch Glühen in kohlen-sauren Kalk verwandelt werden, dessen Gewicht durch Division mit 1,396 in dem Quotienten die entsprechende Menge wasserfreier Kleesäure kennen lehrt. 1 Mg. (= 632,42) kohlen-saurer Kalk ist nämlich = 1 Mg. oder 452,87 wasserleerer Kleesäure, folglich  $\frac{632,42}{452,87} = 1,396$ .

*a.* Behufs der Verwandlung in kleesäuren Kalk wird der kleesäurehaltige Körper, wenn er in Wasser löslich ist, darin gelöst, mit Aetzammoniak neutralisirt, wenn die Säure vorwaltet, oder mit Essigsäure, wenn das Alkali vorherrscht, und dann mit aufgelöstem Chlorcalcium gefällt. Man setzt zu der trüben Mischung noch ein wenig Essigsäure zu, digerirt eine Weile und sammelt dann den kleesäuren Kalk in einem Filter. Man süsst aus, trocknet, und glüht sammt dem Filter gelinde in einem offenen tarirten Platintiegel. Der Glührückstand wird mit etwas aufgelöstem kohlen-saurem Ammoniak befeuchtet, und abermals bis nahe zur Glühhitze erhitzt, dann erkalten gelassen und gewogen. Diese letzte Manipulation hat zum Zweck, den bei der ersten Glühung etwa entstandenen Aetzkalk in kohlen-sauren Kalk zu verwandeln.

*β.* Ist das oxalsaure Salz zwar nicht in Wasser aber wohl in concentrirtem Essig löslich, so löse man es in letzterem auf, verdünne die Lösung mit Wasser und fälle mit einer Auflösung von essigsaurer Kalkerde.

*γ.* Ist auch dieses Lösungsmittel unzulänglich, so zertheile man das fragliche Salz mit Wasser sehr genau, füge die dreifache Menge reines kohlen-saures Kali zu, und koche endlich die Mischung, unter zuweiligem Ersätze des verdampfenden Wassers, eine halbe Stunde lang. Man verdünnt die Abkochung mit Wasser, lässt absetzen, giesst ab, übergiesst von Neuem mit Wasser, lässt wiederum absetzen, giesst ab und kocht den Rückstand von Neuem mit  $\frac{1}{4}$  so viel kohlen-saurem Kali, als man zur ersten Abkochung verwandt. Man filtrirt, süsst das Ungelöste gut aus, neutralisirt die gesammten Filtrate mit concentrirtem Essig, welchen man etwas in Ueberschuss anwendet und fällt endlich mit einer Lösung von salzsaurem Kalk.

*Kohlensäure.*

§ 63. Die quantitative Bestimmung der Kohlensäure kann auf verschiedene Weise ausgeführt werden. Wenn der Körper von der Art ist, dass er beim Erhitzen nur Wasser und alle Kohlensäure leicht verliert, so bringt man eine gewogene Menge davon in einen kleinen Kolben, welchen man zweckmässig mit einem Rohre verbunden hat,

welches mit Stücken von völlig neutralem geschmolzenen Chlorcalcium gefüllt ist und erhitzt den Kolben über der Weingeistlampe mit doppeitem Luftzuge bis zum mässigen Glühen. Man lässt erkalten, bestimmt die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohr's und dann den Gewichtsverlust des Kölbchens. Indem man nun von diesem die Gewichtszunahme des Chlorcalciums abzieht, erhält man als Rest den Betrag der Kohlensäure. — Der Rückstand im Kolben muss nachher noch geprüft werden, ob wirklich alle Kohlensäure ausgetrieben ist. Dies geschieht am besten durch Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure, welche bei einem Rückhalt an Kohlensäure die Entwicklung von geruchlosen Gasblasen veranlasst. Findet wirklich eine Entwicklung von Kohlensäure statt, so muss das Kölbchen von Neuem, jedoch ohne die Chlorcalciumröhre anzubringen, bis zum Erweichen des Glases erhitzt und dann wieder gewogen werden. Der abermalige Gewichtsverlust wird als entwichene Kohlensäure zu der im ersten Versuch gewonnenen Menge addirt, nachdem man jedoch den zur Prüfung mit Salzsäure verbrauchten Antheil mit in Rechnung gezogen hat. In allen Fällen, wo während des Glühens eine Sauerstoffabsorption Seitens des dem Glühen unterworfenen Körpers stattfindet, ist natürlicherweise diese Methode nicht anwendbar. Wenn die Verbindung in Salzsäure leicht löslich ist, und ebenso auch, wenn die Kohlensäure sich auf Kalk übertragen lässt, so kann in der Weise, welche Seite 58 beschrieben ist, verfahren werden.

#### Salpetersäure

§ 64. *a.* Der absolute Salpetersäuregehalt einer wässrigen Salpetersäure ergibt sich aus dem specifischen Gewichte, indem genaue Tabellen vorhanden sind, welche den einem jeden spec. Gewichte correspondirenden Salpetersäuregehalt angeben. Diese Tabellen geben indess kein sicheres Resultat mehr, wenn die wässrige Salpetersäure salpetersäure Salze aufgelöst enthält, und man muss in solchem Falle zu dem acidimetrischen Verfahren (§ 96.) seine Zuflucht nehmen, indem man zu diesem Behufe genau so zu Werke geht, wie in Th. I. § 46 von der Salzsäure angegeben, nur dass man hier als reinen Säuregehalt nicht 21,21, sondern 31,56 Grane berechnet.

*β.* Diese Probe ist in dieser einfachen Weise nicht mehr zulässig, wenn die fragliche Säure nebenbei noch andere Säuren, z. B. Schwefelsäure, Salzsäure, enthält. Im ersten Falle muss man eine zweite Portion der fraglichen Säure, welche genau so viel beträgt, als zur Neutralisation eines Volums acidimetrischer Flüssigkeit erforderlich gewesen, nachdem sie mit destillirtem Wasser verdünnt und die Mischung erwärmt worden, mittelst eines in den unter S. 31 angegebenen Verhältnissen bereiteten salpetersauren Barytlösung ausfallen und nun so viel Salpetersäure in Abrechnung bringen, als der Menge entweder des verbrauchten Reagens oder des erzeugten schwefelsauren Baryts entspricht. Das erstere ergibt sich, wenn man die in Granen ausgedrückte verbrauchte Menge des Reagens durch 74, und das zweite, wenn man die Menge des erzeugten Schwerspaths ebenfalls in Granen ausgedrückt, durch 2,154 dividirt.

100 Gewichtstheile vom Reagens entsprechen nämlich 1 Gewichtstheile wasserleerer Schwefelsäure; 1 Mg. Schwefelsäure = 501,165 ist aber = 1 Mg. Salpetersäure = 677,036, folglich  $\frac{501,165 \times 100}{677,036} = 74$ .

1 Mg. schwefelsaurer Baryt = 1458,05 ist = 1 Mg. Salpetersäure = 677,036, folglich  $\frac{1458,05}{677,036} = 2,154$ .

Bei Vorhandensein von Salzsäure verfährt man ganz in derselben Weise unter Anwendung von salpetersaurer Silberlösung (§ 9. 25), man dividirt dann die Menge der verbrauchten Silberlösung mit 48,37 oder man sammelt, schmilzt und wägt das Chlorsilber, dividirt dessen Gewicht mit 2,65, und erhält so in beiden Fällen als Quotient die Menge der Salpetersäure, welche von dem ursprünglich gefundenen Quantum abgezogen werden muss.

32748,30 Tb. vom Reagens sind nämlich = 1 Mg. Salpetersäure = 677,036, folglich  $\frac{32748,30}{677,036} = 48,37$ .

1 Mg. Chlorsilber = 1794,26 ist = 1 Mg. Salpetersäure = 677,036, folglich  $\frac{1794,26}{677,036} = 2,65$ .

γ. Enthält die Flüssigkeit, deren Salpetersäuregehalt man ermitteln will, diese Säure nicht frei, sondern an ein Alkali oder auch an Talkerde gebunden, so versetze man sie mit einer der Menge des darin vorhandenen festen Salzes gleichkommenden Menge concentrirter Schwefelsäure, lasse in einem Platinschälchen (wenn kein salzsaures Salz vorhanden ist, gegenfalls muss ein Porcellanschälchen genommen werden), verdunsten, lege hierauf ein Stückchen kohlen-saures Ammoniak in das Schälchen und erhitze endlich bis zum vollen Glühen. Man lässt erkalten, nimmt den Rückstand mit Wasser auf (wenn diese wässrige Lösung nicht vollkommen neutral ist, so muss sie von Neuem verdunstet, und der Rückstand abermals in einer Ammoniakatmosphäre geglüht werden), filtrirt unter Vermeidung allen Verlustes, erwärmt das Filtrat in einem Becherglas und fällt endlich vorsichtig mittelst der mehr erwähnten Barytlösung. Die verbrauchte Menge dieser letztern giebt mit 74 dividirt als Quotient den Salpetersäuregehalt des Salzes. Man kann auch den Niederschlag sammeln, aussüssen, glühen und dessen Gewicht mit 2,154 dividiren, wodurch man bei richtigem Verfahren dieselbe Zahl erhalten muss. Enthält das salpetersaure Alkali gleichzeitig ein salzsaures und ein schwefelsaures Salz beigemengt, so müssen gleich grosse Portionen der Auflösung mit Salpetersäure angesäuert, sodann erwärmt, und endlich die eine mit salpetersaurer Silber-, die andere mit salpetersaurer Barytlösung, wie unter β. angegeben, ausgefällt, und die den Gewichten der erhaltenen Niederschläge, oder der verbrauchten Reagentien entsprechenden Salpetersäuremengen von dem ursprünglich gefundenen Quantum abgerechnet werden.

δ. Ist die Basis des salpetersauren Salzes eine alkalische Erde (Baryt, Strontian, Kalk), so bestimmt man die Menge der Basis und

berechnet daraus die Menge der Salpetersäure; es entsprechen nämlich 16,6 Kalkerde, 44,6 Baryterde, und 30,17 Strontianerde: 31,56 Salpetersäure. Wenn die salpetersaure alkalische Erde mit einem salzsauren Salze vermischt ist, so wird eine gleiche Portion mit der salpetersauren Silberlösung in mehr erwähnter Weise gefällt und aus der Menge der verbrauchten Silberlösung oder aus dem Gewichte des erzeugten Chlorsilbers die Salpetersäure ermittelt, welche in Abzug gebracht werden muss.

e. Wenn die Basis, womit die Salpetersäure verbunden ist, deren Menge bestimmt werden soll, ein schweres Metalloxyd ist, so vermenge man dasselbe innig mit seinem dreifachen Gewichte Aetzbaryt und einer genügenden Menge Wassers, lasse das Ganze in dem Becherglase eintrocknen, nehme es dann mit reinem Wasser auf, filtrire und prüfe das Filtrat mit einer klaren Lösung von Schwefelbaryum, ob dadurch darin eine Trübung hervorgebracht wird. Ist diess der Fall, so setze man so lange von der Schwefelbaryumlösung zu, als noch eine Trübung stattfindet, filtrire abermals (wobei, wie sich wohl von selbst versteht, die Filtra jedesmal vollkommen ausgesüsst werden müssen), lasse verdunsten, nehme von Neuem in Wasser auf, filtrire, falle endlich mit verdünnter Schwefelsäure, sammle und bestimme die Menge des erzeugten Schwerspaths, dessen Gewicht durch 2,154 dividirt die Menge der Salpetersäure ergibt.

*Chlorsäure.*

§ 65. Um den Gehalt einer Verbindung an Chlorsäure zu bestimmen, muss diese, falls sie nicht schon als chlorsaures Alkali in dem fraglichen Körper vorhanden ist, auf ein Alkali übertragen, und das chlorsaure Alkali dann durch Glühen in ein Chlormetall verwandelt werden. Der Chlorgehalt dieses letzteren wird hierauf, wie in § 70 angegeben, auf Silber übertragen und durch Division mit 1,903 die entsprechende Menge Chlorsäure gefunden.

1 Mg. (= 1794,26 Gewichtstheile) Chlorsilber entsprechen 1 Mg. oder 942,65 Gewichtstheilen Chlorsäure, folglich  $\frac{1794,26}{942,65} = 1,903$ .

Wenn der fragliche Körper schon an und für sich ein Chlormetall enthält, so muss dieses vor dem Glühen beseitigt werden, indem man die Lösung, welche, wenn sie alkalisch oder neutral ist, vorher mit Salpetersäure bis zur sauren Reaction versetzt wird, mit salpetersaurem Silberoxyd vorsichtig ausfällt, darauf von Neuem mit kohlen-saurem Natron alkalisch macht, verdunstet und den Rückstand glüht.

*Jodsäure.*

§ 66. Um die Jodsäure quantitativ zu bestimmen, wird ganz in derselben Weise, wie bei Bestimmung der Chlorsäure, verfahren, nur dass man in letzter Instanz das Jod nicht auf Silber, sondern auf Kupfer, wie § 69 angegeben, überträgt. Das Gewicht des Kupferjodürs giebt dann durch Division mit 1,1401 als Quotient die entsprechende Menge Jodsäure.

1 Mg. = 2370,89 Kupferjodür entspricht nämlich 1 Mg. oder 2079,50 Jodsäure, folglich  $\frac{2370,89}{2079,50} = 1,1401$ .

*Bromsäure.*

§ 67. Bei der Bestimmung der Bromsäure verfährt man wie bei Bestimmung der Chlorsäure.

Man dividirt das Gewicht des gewonnenen Bromsilbers mit 1,576 und erhält als Quotient die entsprechende Menge Bromsäure. Denn es entspricht 1 Mg. oder 2329,91 Theile Bromsilber 1 Mg. oder 1478,31 Bromsäure, folglich  $\frac{2329,91}{1478,31} = 1,576$ .

Wenn Chlor- und Bromsäure gleichzeitig vorhanden sind, so ist der gewonnene Silberniederschlag ein Gemeng aus Brom- und Chlor-silber, dessen Bestandtheile in ähnlicher Weise, wie S. 185 angegeben, berechnet werden können. — Wenn Jodsäure vorhanden ist, so muss diese nach der in § 66 beschriebenen Weise beseitigt werden.

*Schwefel.*

§ 68. Soll der Schwefelgehalt schwefelhaltiger Gemenge bestimmt werden, welche den Schwefel mechanisch eingemengt enthalten, z. B. Schiesspulver, so kann man auf verschiedene Weise verfahren.

*a.* Man zieht den Körper mit Wasser aus, und kocht den ungelösten Rückstand mit einer Auflösung von schwelligsaurem Kali. Der Schwefel wird aufgenommen und die Flüssigkeit enthält nun unterschwelligsaures Kali. Man filtrirt vom Ungelösten ab, süsst den Rückstand gut aus und setzt nun zu den vermischten Filtraten soviel Salzsäure zu, als hinreicht, um das Kali des angewandten schwelligsauren Kali's zu neutralisiren und etwas darüber. Die Flüssigkeit wird trübe, es entwickelt sich schwefelige Säure und aller aufgelöste Schwefel fällt allmählig nieder, welcher gesammelt und bestimmt werden kann.

*β.* Man kocht den schwefelhaltigen Körper wiederholt mit neuen Portionen verdünnter Aetzkalilauge aus, bis ein Tropfen von der Abkochung auf einem Uhrglase mit Bleizuckerlösung zusammengebracht, diese nicht mehr schwärzt (beim Schiesspulver wird man auf 100 Theile ungefähr so viel Lauge bedürfen, als 6—7 Theilen trocknen Aetzkali's entspricht). Man dampft die Lösung zur Trockne ein, mischt dazu ömal soviel reines salpetersaures Kali, als trocknes Aetzkali zur Auflösung des Schwefels angewandt worden (im Schiesspulver ist diese Salpetermenge bereits enthalten), ausserdem noch trocknes kohlen-saures Natron und trocknes fein zerriebenes reines Kochsalz, von jedem ebensoviel als Salpeter, und erhitzt die Mischung in einem bedeckten eisernen Tiegel bis zum ruhigen Fluss. Man lässt erkalten, kocht unter Vermeidung jeden Verlustes mit Wasser aus und filtrirt. Die filtrirte Lösung wird nun mit reiner Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt, mit aufgelöstem Chlorbaryum ausgefällt, der gebildete schwefelsaure Baryt gesammelt, gut ausgesüsst, getrocknet und geglüht. Aus dem Gewichte desselben berechnet man durch Division mit 1,247 die entsprechende Menge reinen Schwefels.

1 Mg. = 1458,05 Gewichtsth. schwefelsauren Baryts entsprechen nämlich 1 Mg. oder 201,17 Schwefel, folglich  $\frac{1458,05}{201,17} = 1,247$ .

Ehe man übrigens diese Bestimmungsweise des Schwefels in Anwendung bringt, darf man nicht unterlassen zu untersuchen, ob der fragliche Körper nicht schon fertig gebildete Schwefelsäure enthält. In solchem Falle muss diese in einem eigenen Versuche bestimmt und die entsprechende Menge schwefelsauren Baryts von der später gewonnenen Menge in Abzug gebracht werden.

γ. Dieselbe Methode ist auch zur Bestimmung des Schwefels anwendbar wenn derselbe mit Metallen verbunden ist. Man zerreibt die Verbindung zum feinsten Pulver, mischt dieses innig mit der 4fachen Menge reinen Salpeters, und darauf mit doppelt so viel, als diese Mischung beträgt, von einem Gemenge aus gleichen Theilen schwefelsäurefreien kohlensauren Natrons und Kochsalz, und erhitzt das Gemisch in einem eisernen Tiegel bis zum ruhigen Fluss, — der Kochsalzzusatz hat den Zweck, jede zu starke Einwirkung, welche leicht Verlust verursachen könnte, zu beseitigen.

δ. Alkalische Schwefelmetalle, welche unterschwefeligsaurer Salze enthalten können, werden mittelst einer neutralen Auflösung von Manganchlorür zersetzt. Es fällt Schwefelmangan mehr oder weniger mit Schwefel gemengt nieder und das unterschwefeligsaurer Salz bleibt gelöst. Der Niederschlag kann nun, wie im Vorhergehenden angedeutet, behandelt werden. — Wenn das alkalische Schwefelmetall gleichzeitig auch wasserstoffschwefeliges Salz enthält, so ist die Fällung durch Manganchlorür von Schwefelwasserstoffentwicklung begleitet.

ε. Der Schwefelgehalt schwefelhaltiger Mineralwässer wird wie im § 73 angegeben, bestimmt.

*Jod.*

§ 69. Der Jodgehalt jodmetallhaltiger Körper wird dem Gewichte nach am zweckmässigsten auf die Art bestimmt, dass man das Jod zuerst auf ein Alkalimetall und dann auf Kupfer überträgt. Das Kupferjodür wird in einem tarirten Filter gesammelt, ausgesüsst, im Chlorcalciumbade getrocknet, dann gewogen und durch Division des Gewichtes mit 1,501 die entsprechende Menge Jod gefunden.

100 Theile Kupferjodür (CuJ) enthalten nämlich 66,62 Th. Jod, folglich  $\frac{100}{66,62} = 1,501$ .

Die Verwandlung in Kupferjodür geschieht dadurch, dass man die Lösung zuerst mit schwefeliger Säure und dann mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt, so lange als dieses noch eine Trübung veranlasst, wobei man jedoch immer darauf achten muss, dass der Geruch nach schwefeliger Säure noch vorherrschend bleibe. Wenn die Flüssigkeit Substanzen enthält, welche durch Schwefelsäure gefällt werden, z. B. ein Baryt-, Strontian- oder Kalksalz, so müssen diese natürlicherweise vorher beseitigt werden, und zwar am besten, mittelst einer Auflösung von schwefelsaurem Kali. Ist der jodhaltige Körper in Wasser unlöslich, so kocht man ihn mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron aus, neutralisirt dann die filtrirte Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure und setzt darauf eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in wässriger schwefeliger Säure zu. Jod-

verbindungen, welche auf nassem Wege durch kohlensaures Natron nur schwierig oder gar nicht zersetzt werden (z. B. Jodsilber), lassen sich leicht durch Schwefelnatrium zersetzen.

*Chlor.*

§ 70. Die quantitative Bestimmung der in einer Flüssigkeit im Zustande von Chlorwasserstoff oder eines Chlormetalls vorhandenen Chlors geschieht dadurch, dass man es auf Silber überträgt und nun aus der Menge des entstandenen Chlorsilbers entweder durch Division mit 4,0525, um die entsprechende Menge Chlor, oder mit 3,9423, um die entsprechende Menge Chlorwasserstoff kennen zu lernen, berechnet.

100 Theile Chlorsilber enthalten 24,67 Chlor, folglich  $\frac{100}{24,67} = 4,0525$ ;

24,67 Chlor entsprechen 25,365 Chlorwasserstoff, folglich  $\frac{100}{25,365} = 3,9423$ .

*α.* Die Ausfällung mit Silber geschieht dadurch, dass man die zu prüfende Flüssigkeit durch etwas Salpetersäure sauer macht, wenn sie nicht schon an und für sich sauer ist, dann unter stetem Umrühren mit einem Glasstabe aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd so lange zusetzt, als noch dadurch eine weisse Trübung verursacht wird, und die Mischung hierauf mit Papier bedeckt an einem warmen Orte sich klären lässt. Man giesst dann die Flüssigkeit klar ab, übergiesst das abgelagerte Chlorsilber mit heissem destillirtem Wasser, lässt von Neuem absetzen, giesst ab und sammelt es endlich auf einem möglichst kleinen Filter. Es wird getrocknet, dann aus dem Filter vorsichtig herausgenommen und in einem tarirten kleinen Porcellantiegel geschmolzen. Das Filter selbst wird auf dem Deckel eines Platintiegels eingeäschert, die kleine Menge Asche hierauf dem geschmolzenen Chlorsilber zugefügt und damit gewogen. Das Filter sammt dem ganzen Niederschlage zu erhitzen, ist darum nicht zulässig, weil durch die organische Substanz des Papiers ein Theil Silber reducirt werden würde.

*β.* Enthält die Flüssigkeit, deren Salzsäuregehalt quantitativ bestimmt werden soll, ausserdem Schwefelwasserstoff oder Cyanwasserstoff, so wird sie, wenn sie merklich sauer reagirt, mit Aetzammoniak fast neutralisirt, mit einer Auflösung von essigsaurem Zink ausgefällt, von dem Niederschlage (Schwefelzink oder Cyanzink) abfiltrirt, mit verdünnter Salpetersäure sauer gemacht und in obiger Weise mit Silberlösung gefällt.

*γ.* Ist in der salzsäurehaltigen Flüssigkeit gleichzeitig auch ein Jodmetall vorhanden, so versetze man dieselbe mit einem angemessenen Ueberschuss von Aetzammoniak, filtrire ab, wenn hierdurch eine Trübung entstanden ist, füge zu dem Filtrate eine angemessene Menge Silberlösung, filtrire das Jodsilber ab und mache endlich das letztere Filtrat durch einen hinreichenden Zusatz von Salpetersäure sauer. Der nun entstehende Niederschlag ist Chlorsilber. — Man kann auch die chlor- und jodmetallhaltige Flüssigkeit nachdem sie erforderlichen Falls durch kohlensaures Natron neutralisirt worden, mit einer mit schwefeliger Säure angeschwängerte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd

ausfällen, vom erzeugten Kupferjodür abfiltriren, mit etwas reiner Schwefelsäure ansäuern, eine Zeit lang an offener Luft stehen lassen, damit die überschüssige schwefelige Säure entweiche, und endlich mit salpetersaurem Silberoxyd ausfällen.

δ. Enthält die salzsäurehaltige Flüssigkeit gleichzeitig ein Brommetall, so ist das Chlorsilber mit Bromsilber vermengt, dessen Menge in Abrechnung gebracht werden muss, bevor die Division mit 4,0525 oder 3,9423 ausgeführt werden kann. Um die Menge des Bromsilbers zu finden, verfährt man folgendermaassen: Man fällt die gemengte Flüssigkeit, nachdem sie mit Salpetersäure angesäuert worden ist, mit der S. 26 angegebenen Silberlösung und dividirt die zur Fällung verbrauchte Menge derselben mit 18,2, wodurch man die entsprechende Menge Chlorsilber erhält. Anderseits wird der Silberniederschlag mit Beobachtung der unter  $\alpha$  beschriebenen Vorsichtsmaassregeln gesammelt, geschmolzen und dessen Gewichtsmenge ebenfalls bestimmt. Wäre nun dieser Silberniederschlag reines Chlorsilber, so müsste dessen Menge der aus der verbrauchten Silberlösung berechneten Menge gleich sein, da er aber gleichzeitig Bromsilber enthält, so beträgt er mehr, weil das MG. des Bromsilbers um ein Bedeutendes grösser ist, als das MG. des Chlorsilbers. — Den gefundenen Gewichtsunterschied multiplicirt man mit 4,35, d. h. mit dem Product aus der Division des MG. des Bromsilbers durch die den Unterschied zwischen dem MG. des Bromsilbers und dem MG. des Chlorsilbers ausdrückende Zahl  $\left(\frac{23,2991}{23,2991 - 17,9425}\right)$  und erhält nun als Factor die

Menge des Bromsilbers, welche dem Chlorsilber eingemengt ist, folglich durch Subtraction dieses Factor's vom Gewichte des Gesamtgemenges als Rest die wirkliche Menge des vorhandenen Chlorsilbers.

Gesetzt man habe  $295\frac{1}{2}$  Gran von der Silberlösung verbraucht, welche 16,2 Chlorsilber entsprechen, der Niederschlag habe aber 17,17 Gran betragen, so müssen darin  $(17,17 - 16,2) \times 4,35 = 4,2$  Bromsilber, folglich  $17,17 - 4,2 = 12,97$  Chlorsilber enthalten sein.

#### Brom.

§ 71. Die quantitative Bestimmung des Brom's findet ganz in ähnlicher Weise statt, wie die des Chlor's (§ 70) durch Fällung als Bromsilber, dessen Gewicht aber durch 2,38 dividirt wird, um die entsprechende Menge Brom kennen zu lernen.

100 Theile Bromsilber enthalten nämlich 41,99 Brom, folglich  $\frac{100}{41,99} = 2,38$ .

Wenn gleichzeitig Jod vorhanden ist, so muss es, wie a. a. O. angegeben, durch Kupferlösung entfernt werden. Ist Chlor vorhanden, so wird der gemengte Niederschlag, wie a. a. O. angegeben, durch Rechnung analysirt. Ueber die Erkennung und Bestimmung des Brom's im Mineralwasser ist § 73 das Erforderliche mitgetheilt.

## Cyan.

§ 72. Die quantitative Bestimmungsweise des in einer Flüssigkeit in Form von Cyanwasserstoff enthaltenen Cyan's ist Th. I § 32 und § 139 angegeben.

## C. Specielle Fälle der anorganischen Analyse.

## 1. Analyse des Wassers.

Ermittelung der verschiedenen in natürlichem Wasser vorkommenden Substanzen.

§ 73. Das Wasser löst, wie allgemein bekannt ist, viele von den im Mineralreiche und in der atmosphärischen Luft vorkommenden Substanzen auf und es enthält daher alles natürliche Wasser abwechselnde Mengen von denjenigen Stoffen aufgelöst, mit denen es in seinem Laufe in Berührung kam. Die Zahl der bis jetzt im Regen-, Quell- und Seewasser vorgefundenen Substanzen ist nicht gering, wie aus der im Nachfolgenden gegebenen Aufzählung derselben hervorgeht, doch sind nie alle gleichzeitig vorhanden und die vorhandenen zeigen sehr abweichende quantitative Beziehungen, so dass Bestandtheile, welche in dem einen Wasser vorherrschen, in dem andern nur untergeordnet vorkommen, und umgekehrt. Auch sind viele von diesen Bestandtheilen in so ausserordentlich kleiner Menge vorhanden, daher auch von so geringem Einfluss auf die Anwendung des Wassers, sowohl als Trink-, als auch als Heilwasser, dass man bei gewöhnlichen quantitativen Untersuchungen sie meistens unberücksichtigt lässt.

## Gasige Bestandtheile.

a. Stickgas. Insofern jedes Wasser, welches eine Zeit lang dem Zutritte der atmosphärischen Luft ausgesetzt wird, atmosphärische Luft absorbirt, ist auch in jedem natürlichen Wasser Stickgas enthalten, doch zeichnen sich gewisse Mineralwässer durch einen bedeutenden Gehalt an Stickgas aus, bei gleichzeitiger Abwesenheit von Sauerstoffgas. Diess ist besonders bei Stahl- und Schwefelwässern der Fall und rührt daher, dass das in diesen Wässern enthaltene Eisenoxydul und der Schwefelwasserstoff den einen Bestandtheil der im Wasser enthaltenen atmosphärischen Luft, den Sauerstoff, absorbirt, so dass das Stickgas allein zurückbleibt.

Uebrigens fand auch *Berzelius* bei Untersuchung der Porlaquelle in Ostgothland, dass das Gas, welches beständig vom Boden der Quelle aufsprudelt, aus 6 Th. Stickgas und 1 Th. Kohlensäuregas besteht, woraus hervorgeht, dass Stickgas auch unabhängig von jener Veranlassung in Mineralquellen vorkommen könne.

Wenn man das Gas, welches sich aus einem Mineralwasser beim Aufkochen desselben entwickelt, unter eine mit Quecksilber gefüllte Gasmessröhre leitet, und darauf eine Lösung aus 1 salzsaurem Manganoxydul und 3 Salmiak in einer Mischung aus 20 Wasser und 3 Aetzammoniakflüssigkeit dazu treten lässt: so werden die etwa vorhandene Kohlensäure und Hydrothionsäure vom Ammoniak, der Sauerstoff vom Manganoxydul absorbirt, und nur das Stickgas bleibt in Gasform zurück.

b. Sauerstoffgas. Nur als Bestandtheil der atmosphärischen Luft ist dieses Gas in jedem Quellwasser vorhanden, welches frei von Eisenoxydul und Schwefelwasserstoff ist.

c. Kohlensäure kommt theils in Verbindung mit Basen, theils frei in fast allen Mineralquellen vor. Die Menge der freien Kohlensäure ist sehr verschieden, zuweilen ist das Wasser so vollkommen damit gesättigt, dass sich fortwährend Kohlensäuregas in Blasen daraus entwickelt, oder es ist auch nur so viel freie Kohlensäure darin vorhanden, als gerade in jedem Wasser, welches einige Zeit dem Zutritte der atmosphärischen Luft ausgesetzt gewesen ist. Die Gegenwart von viel freier Kohlensäure in einem Mineralwasser ergiebt sich schon aus dem stechenden aber nicht unangenehmen Geruche und dem säuerlichen, erfrischenden Geschmack; auch schäumt ein solches Wasser stark beim Umschütteln und entwickelt reichlich Gasblasen, wenn ein Stückchen Zucker hineingeworfen wird. Ein oder zwei Tropfen Lackmusstinktur in ein Glas von diesem Wasser geträpelt, färbt es schön roth, was nicht stattfindet, wenn das Wasser vorher aufgeköcht worden. Kalkwasser bringt in einem kohlensäurehaltigen Mineralwasser eine weisse Trübung hervor, welche durch neuen Zusatz von demselben Wasser wieder verschwindet, wenn sie durch freie Kohlensäure hervorgebracht worden. — Zur Auflösung wird aber um so weniger Wasser erfordert, je reicher dieses an Kohlensäure ist.

Kohlensäurereiche Mineralwässer werden Sauerlinge (*Aquae minerales acidulae*) genannt, und man unterscheidet, je nach den zunächst vorwaltenden Bestandtheilen derselben; alkalische Sauerlinge, wenn nebst viel freier Kohlensäure auch viel doppeltkohlensaures Alkali (Natron) vorhanden ist, wie z. B. im Emser, Geilnauer, Fachinger, Salzbrunner, Cudovaer Mineralwasser; salinische Sauerlinge, wenn gleichzeitig anderweitige Salze, wie Kochsalz, Glaubersalz, in erheblicher Menge vorhanden sind, wie im Eger, Kissinger, Roisdorfer, Selterser Brunnen; eisenhaltige Sauerlinge, wenn gleichzeitig kohlensaures Eisenoxydul in solcher Menge in dem Wasser enthalten ist, dass es zu den wesentlich wirksamen Bestandtheilen desselben gezählt werden muss, wie z. B. im Pyrmonter Brunnen.

Ebenso verschieden als der Gehalt der Mineralquellen an freier Kohlensäure, ist auch deren Gehalt an kohlensauren Salzen. Natron, Kalk, Talkerde und Eisenoxydul sind es besonders, mit denen die Kohlensäure in den Mineralwässern verbunden vorkommt; doch können kohlensaure Kalk- und Talkerde und kohlensaures Eisenoxydul nur bei gleichzeitiger Gegenwart von freier Kohlensäure in merklicher Menge in einem Mineralwasser enthalten sein, daher auch solches Wasser sich beim Stehen an der Luft, schneller beim Aufkochen trübt. Die Gegenwart gebundener Kohlensäure in einem Mineralwasser erkennt man auf die Art, dass man das fragliche Wasser bis auf einen geringen Raum einengt, und sodann successiv die klare Flüssigkeit und den Bodensatz in mässig verdünnte Salzsäure einträgt — in beiden Fällen werden bei Anwesenheit von kohlensauren Salzen Gasblasen sich entwickeln.

Die quantitative Bestimmung sowohl der freien als auch der ge-

bundenen Kohlensäure geschieht sehr zweckmässig auf die S. 58 angegebene Weise.

d. Hydrothionsäure. Das Hydrothion- oder Schwefelwasserstoffgas ist ein Hauptbestandtheil der sogenannten hepatischen Mineralwässer oder Schwefelwässer (*Aquae minerales sulfuratae*) und bedingt den bekannten unangenehmen Geruch, auch das trübe milchichte Ansehen derselben. Die meisten Schwefelquellen kommen in vulkanischen Gegenden vor, und bilden sich durch Zersetzung von Schwefelverbindungen. Diejenigen Schwefelquellen, welche in niedrigen flachen Gegenden vorkommen, bilden sich der Mehrzahl nach, durch Zersetzung von schwefelsauren Salzen durch organische Substanzen.

Dieser letztere Umstand bedingt auch die zuweilige Erscheinung von Schwefelwasserstoff in Brunnenwässern, zu denen der Zutritt organischer Substanzen nicht abgeschlossen ist. Die Schwefelwässer sind übrigens niemals mit Schwefelwasserstoff gesättigt, die meisten erreichen die Menge von 1 Kubikzoll Gas in 1 Pfund Wasser nicht; so enthält das Schwefelwasser zu Aachen nur 0,133, die Schwefelwässer zu Baden bei Wien und Baden-Baden 0,5 Kubikzoll, dagegen enthalten die Schwefelquellen zu Landek 3,55 und 4,33, die Schwefelquellen zu Dobberan und Tennstädt über 5 Kubikzoll. Einige Schwefelwässer enthalten ausser freiem Schwefelwasserstoff noch wasserstoffschwefeliges Schwefelnatrium und Schwefelcalcium, wie z. B. die Quellen zu Aachen, Burtscheid und Baden. —

Ein eigenthümlicher Bestandtheil gewisser schwefelhaltiger Mineralwässer ist auch der schwefelhaltige harzige Körper, welchen *Westrumb* in den Schwefelwässern von Hameln zuerst beobachtet und Stinkharz genannt hat. Um ihn zu isoliren verfährt man nach *Berzelius* folgendermassen: man kocht das Wasser in einer mit Vorlage versehenen Retorte ein, übergiesst die bis nahe zur Trockne gebrachte Masse mit Alkohol, welcher dieses Stinkharz, nebst den in Alkohol auflöslichen Salzen auflöst. Die Alkoholauflösung wird abgeschieden, mit ein wenig Wasser vermischt und abdestillirt. Nach dem Verjagen des Alkohols bleibt dieses Harz als ein gelbliches Oel auf dem Wasser schwimmend zurück.

Dieses Oel zersetzt sich in der freien Luft, wird in eine harzartige, kohlehaltige Substanz verwandelt und setzt Schwefel ab. Sie hat einen höchst unangenehmen, stinkenden Geruch, wird aus ihrer Auflösung in Alkohol durch Wasser niedergeschlagen. Die Auflösung in Alkohol reagirt sauer.

Nach *Wöhler* ist es sehr wahrscheinlich, dass dieses sogenannte Stinkharz erst beim Abdampfen entsteht aus dem Schwefelwasserstoff und einer in diesen Wässern enthaltenen bituminösen, aus bituminösem Kalkstein abstammenden, Substanz, die vielleicht gerade die Ursache der Bildung des Schwefelwasserstoffs aus den schwefelsauren Salzen dieser Quellen sein kann.

Die Anwesenheit von Hydrothionsäure in einem Mineralwasser giebt sich leicht durch den, dem von faulen Eiern einigermaassen ähnlichen Geruch zu erkennen, auch laufen blanke metallene Geräthe

in solchem Wasser dunkelfarbig an, was besonders beim Silber leicht erkenntlich ist; und mit Aetzammoniak übersättigte Auflösungen von essigsurem Kupfer oder Silber werden davon schwarz gefällt. —

Die quantitative Bestimmung geschieht am zweckmässigsten mittelst der ammoniakalischen Silberlösung auf die S. 28 beschriebene Weise.

#### *Säuren und Haloide.*

e. Schwefelsäure. Diese Säure kommt in den Mineralwässern häufig vor, und zwar meistens in Verbindung mit Natron, Kalk- und Talkerde. Die Anwesenheit schwefelsaurer Salze in einem Wasser ist leicht zu erkennen, deren Menge sei noch so gering; eine Auflösung von salzsaurem Baryt, oder irgend einem Barytsalz, bringt in solchem Wasser eine weisse Trübung und einen ähnlichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt hervor, welcher durch nachherigen Zusatz von Salz- oder Salpetersäure nicht verschwindet, und dessen Menge um so grösser ist, je mehr Schwefelsäure vorhanden.

Nach *Lassaigne* bringt salpetersaure Barytlösung in einem Wasser, welches nur  $\frac{1}{200000}$  Schwefelsäure enthält, nach 15–20 Minuten noch eine weisse Trübung hervor. —

Die quantitative Bestimmung geschieht, indem man zu einem bestimmten Gewicht oder Volum von dem Wasser, nachdem man vorher etwas Salpetersäure bis zur sauren Reaction zugesetzt hat, in einem Becherglase aufgelösten salpetersauren Baryt zufügt und die Mischung mit einer Glasplatte bedeckt, stehen und sich klären lässt. Nach 24 Stunden wird die klare Flüssigkeit behutsam abgössen, der Bodensatz in einem kleinen Filter gesammelt, mit destillirtem Wasser ausgesüsst, das Filter dann getrocknet und in einem tarirten offenen Platintiegel geglüht, bis alle kohlige Theile verbrannt sind. Der Tiegel wird dann von Neuem gewogen und aus dem Uebergewicht durch Division mit 2,909 die Schwefelsäure berechnet. (vgl. S. 173). Wenn das Wasser so arm an schwefelsauren Salzen ist, dass es durch salpetersaure Barytlösung im ersten Augenblick keine Trübung erleidet, so muss es vor der Ausfällung bis auf  $\frac{1}{4}$  oder  $\frac{1}{3}$  des ursprünglichen Volums concentrirt werden.

f. Salpetersäure. Salpetersaure Salze finden sich weniger in eigentlichen Mineralwässern, als in Brunnenwässern grosser Städte, wo ihre Anwesenheit von localen Verhältnissen abhängig ist. Um die Gegenwart salpetersaurer Salze in einem Quellwasser zu ermitteln,engt man eine Quantität dieses letztern bis auf einen geringen Rückstand ein, setzt zu diesem so lange aufgelöstes kohlen-saures Natron zu, als noch dadurch eine Trübung hervorgebracht wird, erwärmt, filtrirt, lässt zur Trockne verdunsten, setzt dann von dem trockenen Rückstand etwas zu rectificirter concentrirter Schwefelsäure und darauf noch einige Tropfen von einer concentrirten schwefelsauren Eisenoxyd-lösung — bei Anwesenheit von Salpetersäure entsteht eine braune Färbung (S. 119). Oder man löst den Rückstand in verdünnter Schwefelsäure auf, setzt einige Tropfen schwefelsaurer Indiglösung zu und erwärmt gelinde. — bei Anwesenheit von Salpetersäure wird die blaue Farbe zerstört.

Die quantitative Bestimmung der Salpetersäure in Mineral- und Brunnenwässern ist mit Schwierigkeiten verbunden. Am zweckmässigsten dürfte noch zu diesem Behufe nachstehendes Verfahren sein. Eine angemessene Menge des Wassers wird zunächst, wenn das Alkali vorwaltet, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, darauf mittelst einer Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd ausgefällt. Aus der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit wird der Silberüberschuss durch Schwefelwasserstoff entfernt, die Flüssigkeit abermals filtrirt und das Filtrat in einem mit Papier lose bedeckten Gefäss so lange stehen gelassen, bis der überschüssige Schwefelwasserstoff theils entweichen, theils durch den Luftzutritt zersetzt ist. Das Ganze wird hierauf mit kohlsaurem Natron bis zur alkalischen Reaction versetzt, bis auf den vierten Theil verdunstet, filtrirt und das Filtrat endlich vollends eingetrocknet. Das trockene Salz wird in der dreifachen Wassermenge gelöst, die Lösung in einem engen Cylinderglase mit doppelt soviel concentrirter Schwefelsäure, als das trockne Salz betrug, welche aber vorher mit der 4fachen Wassermenge verdünnt worden ist, vermischt und in die Mischung ein gewogener Silberstreifen, welcher eben so lang ist als die Flüssigkeitssäule, getaucht. Der Cylinder wird durch 24 Stunden in einem Gefässe mit kochendem Wasser umgeben, das Silberblech nach dieser Zeit herausgenommen, wohl abgewaschen, getrocknet und gewogen. Wird nun der Gewichtsverlust durch 5,989 dividirt, so erhält man als Quotient die entsprechende Menge Salpetersäure. Das fehlende Silber findet sich in der Flüssigkeit als schwefelsaures Silberoxyd gelöst; letzteres, das Silberoxyd, hat sich auf Kosten der Salpetersäure gebildet. Indem aber erfahrungsmässig 3 MG. Silber (= 4054 Gewichtstheile) 1 MG (oder 677 Gewichtstheile) Salpetersäure zur Oxydation bedürfen, so sind  $\frac{4054}{677} = 5,989$ . — Anstatt des Silbers kann man auch, und zuweilen mit grösserem Vortheil, Kupfer benutzen. Als Divisor wird aber in solchem Falle nicht 4054 sondern 1187,10 genommen.

g. Phosphorsäure. Diese Säure kommt besonders in Verbindung mit Kalk und Thonerde immer nur als ein sehr untergeordneter Bestandtheil nicht alkalischer Mineral- und Brunnenwässer vor und man begnügt sich meistens nur die Anwesenheit dieser Salze nachzuweisen. Zu diesem Behufe werden mehre Pfunde des Wassers zur Trockne verdampft, der Rückstand mit salpetersäurehaltigem Wasser aufgenommen, die Lösung mit Aetzammoniak ausgefällt, der Niederschlag auf ein kleines Filter gesammelt, mit reinem Wasser ausgewaschen, sodann mit alkoholisirtem Weingeiste wozu man einen bis zwei Tropfen Schwefelsäure von 1,70 zugesetzt hat, digerirt, die geistige Flüssigkeit abfiltrirt, verdunstet, mit verdünnter Aetzammoniakflüssigkeit aufgenommen, abermals filtrirt und zu dem Filtrat etwas von einer freies Ammoniak haltigen Bittersalzlösung zugesetzt — bei Gegenwart von Phosphorsäure entsteht bald oder nach einiger Zeit eine weisse Trübung, und es lagert sich ein krystallinischer weisser Niederschlag an den Wänden des Glases, worin die Prüfung vorgenommen wurde, ab.

In stark alkalischen Wässern ist die Phosphorsäure mit dem Alkali verbunden und geht in die wässrige Lösung über, wenn man den Rückstand von der Verdunstung mit Wasser aufnimmt. Man neutralisirt die filtrirte alkalische Lösung mit Salzsäure bis zum schwachen Vorwalten der Säure, erwärmt etwas, um die Kohlensäure auszutreiben, fügt dann dazu etwas von einer klaren mit Aetzammoniak alkalisch gemachten Chlorcalciumlösung und lässt die Mischung in dem mit einer Glasplatte vollkommen dicht verschlossenen Becherglase stehen. Bei Vorhandensein von Phosphorsäure entsteht nach einiger Zeit ein weisser flockiger Niederschlag von phosphorsaurem Kalk, welchen man sammeln und in obiger Weise weiter prüfen kann.

h. Kieselsäure. Kieselsäure ist fast in jedem Quellwasser enthalten, besonders aber in den kalten alkalischen Mineralquellen, und stammt von der Zersetzung feldspathartiger Gesteine durch kohlenstoffhaltiges Wasser her. Obgleich der Gehalt des Wassers an Kieselsäure immer nur sehr wenig beträgt, selten mehr als ein Gran auf 1 Pfund, so ist er doch für gewisse Klassen der Thier- und Pflanzenwelt sehr wichtig, denn er ist die Quelle, woraus die Pflanzen und Thiere, denen die Kieselsäure ein unentbehrliches Element ist, dieselbe schöpfen. — Man findet die Kieselsäure, wenn man das Wasser zur Trockne verdunstet, den Rückstand mit verdünnter Salzsäure übergiesst, abermals eintrocknet, glüht und endlich mit Wasser, wozu man etwas Salzsäure zugesetzt, auszieht. Der ungelöste Rückstand ist Kieselsäure. — Nicht die ganze Menge der also gewonnenen Kieselsäure darf übrigens als in Wasser aufgelöst gewesen betrachtet werden, ein grosser Theil war darin in Form von Infusions-thierchen mit Kieselpanzern suspendirt.

i. Chlor. Ist in Verbindung mit Alkali- und Erdmetallen in jedem Quellwasser vorhanden, jedoch in sehr abweichender Menge. Mit Natrium verbunden als Kochsalz macht es einen Hauptbestandtheil der sogenannten Soolquellen aus. Eine Auflösung von salpetersaurem oder essigsäurem Silberoxyd ist das beste Erkennungsmittel des Chlors bei solcher Art des Vorkommens — es bewirkt in einem Chlorwasserstoff (Salzsäure) oder Chlorhaloidsalze (salzsaure Salze) enthaltendem Wasser sogleich eine weisse Trübung und einen ähnlichen weissen Niederschlag, (Chlorsilber), dessen Menge um so grösser, je mehr von der chlorhaltigen Verbindung vorhanden. Man muss nur, um vor jeder Täuschung sich sicher zu stellen, die Vorsicht gebrauchen, das Wasser vor der Prüfung durch einen Zusatz von etwas reiner Salpetersäure sauer zu machen. — Behufs der quantitativen Bestimmung, versetzt man in einem Becherglase ein bestimmtes Volum oder Gewicht von dem Wasser, zuerst mit reiner Salpetersäure bis zur sauren Reaction und darauf mit aufgelöstem salpetersaurem Silberoxyd so lange als durch einen neuen Zusatz die Trübung vermehrt wird. Man bedeckt das Glas mit einer Glasplatte und stellt es an einem dunkeln Orte zum Ablagern hin; man giesst darauf die klare Flüssigkeit ab, sammelt den Bodensatz in einem kleinen Filter, süsst mit destillirtem Wasser gut aus, und spühlt endlich den Inhalt des Filters mittelst verdünnten Salmiakgeistes, welcher das Chlorsilber löst, sorg-

fällig in einen kleinen Porcellantiegel ab. Man lässt die Flüssigkeit behutsam verdunsten, erhitzt den Tiegel bis zu Schmelzen des Inhalts und wägt nach dem Erkalten. Indem man jetzt das Uebergewicht des Tiegels durch 4,0525 oder 3,9423 dividirt (vgl. § 70) erhält man als Quotient die entsprechende Menge Chlor oder Chlorwasserstoff. — Wenn in einem Wasser ein Bromhaloidsalz enthalten gewesen war, so enthält das Chlorsilber das Brom als Bromsilber beigemischt. Man erkennt dieses, wenn man den Tiegel, worin die geschmolzene Silberverbindung enthalten und durch Drehen des Tiegels während des Schmelzens über die Wandungen desselben verbreitet worden ist, mit einer verdünnten Mischung aus 1 Th. Salpetersäure und 3 Th. Chlorwasserstoffsäure anfüllt, dann mit dem Deckel lose bedeckt und darauf in heissem Sand langsam verdunsten lässt, worauf man abermals bis zum Schmelzen des Inhalts erhitzt und dann den Tiegel von Neuem wägt. Wenn eine erhebliche Menge Bromsilber vorhanden gewesen war (ein äusserst seltener Fall), so wird sich ein erhebliches Mindergewicht ergeben, indem nämlich das Bromsilber unter Austreibung des Broms in Chlorsilber verwandelt worden ist, dessen MG. bedeutend geringer ist, als das MG. des Bromsilbers.

Wenn man nun jetzt den gefundenen Gewichtsunterschied zwischen dem Gewichte des Gemenges aus Chlor- und Bromsilber und dem Gewichte des daraus gebildeten reinen Chlorsilbers mit 1,826 multiplicirt, so erhält man als Factor die Menge des Broms, die durch das Chlor aus dem oben genannten Gemenge ausgetrieben worden ist. Diese Rechnung beruht darauf, dass die Brommenge zu dem Gewichtsunterschiede sich verhält, wie das MG. des Broms zur Differenz des MG. des Broms und Chlors. Also

$$\frac{918,306}{(978,306 - 442,652)} = 1,826.$$

Es versteht sich übrigens von selbst, dass, bevor man das Chlorsilber auf die eben beschriebene Weise analysirt, man sich durch qualitative Prüfung in nachstehender Weise (l) von der Gegenwart einer erheblichen Menge Broms überzeugt haben müsste.

k. Jod. Jodalkalimetalle sind in mehreren muriatischen Quellen, jedoch immer nur, der Quantität nach, als sehr untergeordnete Bestandtheile aufgefunden worden. Zu den bekanntesten reichhaltigsten Jodwässern gehören besonders die muriatischen Thermen zu Montecatini im Toskanischen, von denen die eine (Leopoldstherme) über 3 Gr. Jodnatrium im Pfund enthalten soll, dann die muriatische Adelheidsquelle zu Heilbrunn, welche nach *Bauer's* Analyse 0,2 Gr. Jodnatrium in 16 Unzen enthält. Im Carlsbader Sprudel fand *Bauer* im Jahr 1838 im Pfund etwa 0,00015 Gr. Andere Jahre war es gar nicht nachzuweisen.

Um die Gegenwart des Jods zu ermitteln, muss man eine ziemlich beträchtliche Menge des Wassers heiss mit kohlenurem Natron fällen, die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit zur Trockne verdunsten, den Rückstand zu feinem Pulver zerreiben, letzteres in einem Digerirkölbchen mit der 20 bis 30fachen Menge Weingeist von 70 Proc. übergiessen, in gelinder Wärme digeriren, die geistige Flüssigkeit

dann abfiltriren, verdunsten, den Rückstand in wenig Wasser auflösen, letztere Auflösung mit gleichviel von einer Auflösung von Stärkemehl in heissem Wasser, wozu man nach dem Erkalten einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, vermischen und zu diesem Gemeng endlich tropfenweise gutes Chlorwasser zusetzen und das Ganze nach jedesmaligem Zusatze eines Tropfens von letzterem Reagens umschütteln. — Enthielt die also behandelte Flüssigkeit Jod, die Menge davon sei noch so gering, so nimmt das Gemisch zu einem gewissen Zeitpunkt eine mehr oder weniger intensive violette, oder blaue Färbung an, welche bei weiterem Zusatze von Chlorwasser wieder verschwindet. — Wenn die Intensität der Reaction auf eine nicht ganz geringe Menge Jod hinweist, daher eine quantitative Bestimmung wünschenswerth macht, so versetzt man eine erhebliche Quantität des Wassers mit kohlen-saurem Kali bis zur alkalischen Reaction, lässt das Gemisch bis auf den 4ten, 8ten oder 16ten Theil verdunsten, filtrirt dann von dem gebildeten Niederschlag ab, und lässt darauf das klare Filtrat vollends bis zur Trockne verdunsten. Man zerreibt den trockenen Rückstand zu Pulver, dann mit Weingeist von 70 Proc. zum dünnen Brei und spühlt diesen endlich mit einem grössern Zusatz von Weingeist in ein Filter. Man spühlt das Ungelöste gut mit Weingeist aus, lässt die vereinigten geistigen Filtrate abermals eintrocknen, nimmt den Rückstand mit wenigem Wasser auf, versetzt endlich diese Lösung mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in wässriger schwefeliger Säure und stellt dann die Mischung zur Ablagerung des gebildeten Kupferiodürs bei Seite. Man sammelt dieses in einem kleinen tarirten Filter, süsst es aus, lässt im Chlorcalciumbade trocken werden und bestimmt endlich dessen Gewicht. Dieses giebt durch Division mit 1,501 als Quotient die entsprechende Menge reinen Jods.

1. Brom. Dieser Körper findet sich in ähnlichem Verbindungs-zustande wie Jod in vielen Soolquellen, jedoch ebenfalls immer nur in sehr geringer Menge. Um daher ein solches Wasser auf Brom zu prüfen, versetzt man 20 bis 30 Pfunde so lange mit einer Auflösung von kohlen-saurem Natron, als noch dadurch ein Niederschlag hervor-gebracht wird, lässt dann das Ganze aufkochen, giesst auf ein Filter, lässt das Filtrat zur Trockne verdunsten, reibt den trockenen Rückstand zu feinem Pulver und zieht letzteres mit Weingeist von 70 Proc. zu wiederholten Malen aus. Die geistige Flüssigkeit wird zur Trockne verdunstet, das zurückgebliebene Salz in einer Röhre von weissem Glase, die an einem Ende zugeschmolzen ist, mit rectificirter concentrirter Schwefelsäure übergossen und erwärmt — bei Gegen-wart einer Bromverbindung entwickelt sich ein rothgelbes, salpeteriger Säure ähnliches Gas.

Die quantitative Bestimmung des Broms geschieht ganz in der-selben Weise wie die des Chlors (vgl. § 70), indess wenn beide zu-sammen vorkommen und letzteres, wie es am allerhäufigsten der Fall ist, bei weitem vorherrscht, ist es kaum möglich, bezüglich der relati-ven Quantität beider, der Wahrheit nur einigermaassen nahe zu kom-men, wenn man nicht vorher den Bromgehalt so viel wie möglich

concentrirt, den Chlorgehalt dagegen so viel wie möglich beseitigt. Dies geschieht aber nach *H. Rose* folgendermaassen: Man fällt aus einem bestimmten Volum oder Gewicht des Wassers, vermittelst salpetersaurer Silberoxydlösung, die gemeinschaftliche Menge von Chlor und Brom als Chlor- und Bromsilber, dessen Menge man bestimmt. Ist das Wasser alkalisch, so wird es durch Salpetersäure vorher sauer gemacht. Darauf setzt man zu einem andern nicht unbeträchtlichen Volum oder Gewicht des Wassers vorsichtig salpetersaure Silberoxydlösung, so dass nur der grösste Theil, nicht alles Chlor als Chlorsilber fällt, filtrirt dasselbe und bestimmt sein Gewicht. So lange noch nicht alles Chlor gefällt ist, ist alles Brom noch aufgelöst; setzt man darauf zu der filtrirten Auflösung ferner noch Silberoxydlösung zu, so dass diese zuletzt im Ueberschusse vorhanden ist, so fällt das noch zuvor nicht gefällte Chlor und alles Brom als Silberverbindung nieder, und in diesem Niederschlage kann der Bromgehalt gegen den Chlorgehalt so erhöht worden sein, dass man mit Vortheil sich der oben (i) angeführten Methode zur Bestimmung des Broms, die gemengte Silberverbindung in reines Chlorsilber zu verwandeln, bedienen kann. Man sammelt nämlich den Niederschlag in einem Filter, süsst ihn mit Wasser aus, löst ihn dann durch Uebergiessen mit erwärmtem Salmiakgeist auf, lässt das ammoniakalische Filtrat in einem tarirten kleinen Porcellantiegel verdunsten, und verfährt dann weiter wie a. a. O. angegeben. \*)

m. Fluor. Ist in Verbindung mit Calcium als Fluorcalcium (Flusspath) in sehr geringer Menge in alkalischen Mineralquellen, besonders in solchen, die viel freie Kohlensäure enthalten, aufgefunden worden. Um die Gegenwart desselben in einem Mineralwasser zu ermitteln, muss man eine beträchtliche Menge davon zur Trockne verdunsten, den Rückstand mit reinem Wasser aussüssen, das Unge löste in einem Platintiegel eintrocknen und darauf mit concentrirter Schwefelsäure behutsam zum Brei anrühren. Man bedeckt hierauf den Tiegel mit einer Glasplatte, welche auf der untern Seite mit Wasser befeuchtet ist, und erwärmt den Tiegel gelinde. Man nimmt nach einiger Zeit die Glasplatte hinweg und lässt sie an der Luft trocken werden — wenn Fluorcalcium in dem also behandelten Rückstande enthalten gewesen war, so erscheint das Glas nun mehr oder weniger matt und angeätzt, was besonders beim Anhauchen recht deutlich hervortritt.

#### Metalle.

n. Natrium ist in fast allen Mineralquellen enthalten und macht bald als Chlornatrium, bald als kohlen-saures, bald als schwefel-saures Salz einen Hauptbestandtheil derselben aus. —

Chlornatrium (Kochsalz, salzsaures Natron) fehlt in wenigen Mineralwässern, in einigen, den sogenannten Soolquellen, ist es sogar

\*) *Rose* lässt das gewogene Bromsilber in einer Glaskugel schmelzen und durch Hinüberleiten von Chlorgas in Chlorsilber verwandeln. Wenn die Masse übrigens als sehr dünne Schicht über die Wandungen des Tiegels ausgebreitet ist, so reicht das S. 192 beschriebene Verfahren auch vollständig aus.

in sehr reichlicher Menge, bis zu 19 Proc., enthalten. Um bei Anwesenheit erdiger salzsaurer Salze und anderer Natronsalze das Vorhandensein von Kochsalz und dessen Menge annäherend zu bestimmen, dampft man eine bestimmte Quantität des fraglichen Wassers zur Trockene ein, zerreibt den Rückstand zu feinem Pulver, zieht letzteres zuerst mit wasserfreiem Alkohol, welcher salzsaure Kalk- und Bittererde auflöst, sodann mit Weingeist von 60 Proc. aus, und lässt letztere Auflösung langsam verdunsten, während dessen das Kochsalz in seiner charakteristischen Form sich abscheidet. Gehört das Mineralwasser zu den alkalischen und enthält folglich weder Chlorcalcium noch Chlormagnesium, so giebt sich die Gegenwart von Kochsalz in demselben schon durch die Trübung kund, welche nach Ansäuerung durch Salpetersäure eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd darin hervorbringt, und dividirt man das Gewicht des gewonnenen Chlorsilbers durch 2,455, so erhält man als Quotient die entsprechende Menge Chlornatrium. — Kohlensaures Natriumoxyd ist der hauptsächlich wirksame Bestandtheil der sogenannten alkalischen Mineralquellen, kommt in einigen derselben, gewöhnlich gleichzeitig mit freier Kohlensäure, in der bedeutenden Quantität von 20—50 Gr. auf 16 Unzen des Wassers und kann in solchem Falle leicht an dem laugenhaften Geschmacke, besonders nach dem Aufkochen, und an der Reaction gegen Curcumpapier erkannt werden. Wo aber die Menge so gering ist, dass diese beiden Erkenntnismittel nicht mehr ausreichen, muss man das Wasser durch Eindampfen concentriren.\*) Um die Menge des kohlensauren Natrons in einem Mineralwasser auf mittelbarem Wege zu bestimmen, verfährt man, nachdem man in vorhergehender Weise das Chlornatrium oder überhaupt den gesammten Chlorgehalt kennen gelernt hat, nach *Liebig* folgendermaassen. Eine bestimmte Menge des Mineralwassers wird bis auf einen geringen Rückstand verdampft, filtrirt, das Filtrat mit reinem Chlorammonium versetzt, darauf mit Vorsicht eingetrocknet und der Rückstand bis zur Entfernung aller ammoniakalischen Salze geglüht. Das Chlorammonium zerlegt beim Erhitzen die kohlensauren Alkalien und es bleibt eine dem kohlensauren Salze entsprechende Menge von Chlormetall zurück. Wird nun der Rückstand in Wasser gelöst und die durch Zusatz von etwas Salpetersäure sauer gemachte Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, so erhält man mehr Chlorsilber als bei der Bestimmung des Chlornatriums, und man erhält ferner durch Division dieses Ueberschusses mit 2,688 als Quotient die entsprechende Menge wasserleeren kohlensauren Natrons. In Mineralwässern, welche schwefelsaure, salpetersaure und salzsaure Kalk- und Bittererde enthalten, kann natürlicherweise kein kohlensaures Natron enthalten

\*) Die schwärzlich-violette Färbung welche einige Mineralwässer in Mosel- und Rheinwein hervorbringen, wird, wie *Bischoff* gezeigt, durch das kohlensaure Natron verursacht, welches die in jenen Weinen vorkommende Thonerde in Verbindung mit dem Farbstoff derselben niederschlägt. Eine solche Färbung kann daher einigermassen ein Criterium für die Güte sowohl des Mineralwassers, als auch des Weins abgeben, indem sie in jenen viel kohlensaures Natron, in diesen wenig Säure verräth.

sein. — Schwefelsaures Natron findet sich in einigen Mineralwässern nur spurweise, in anderen, den sogenannten salinischen, ist es dagegen vorherrschend. Gehört das Mineralwasser zu den alkalischen, enthält sonach keine Salze mit erdiger Basis, so kann das Vorhandensein von Glaubersalz an dem Niederschlag, welchen eine Auflösung von salzsaurem Baryt in dem vorher durch Salzsäure angesäuertem Wasser hervorbringt, erkannt werden. Enthält das fragliche Wasser zwar keine schwefelsaure Magnesia, wohl aber schwefelsauren Kalk: so enge man etwas davon bis auf den achten Theil ein, und prüfe die concentrirte Auflösung mit salzsaurem Baryt. Ist die hierbei hervorgebrachte Trübung nur wenig bedeutender als in dem nicht concentrirten Wasser, so kann die Menge des vorhandenen Glaubersalzes nur gering sein; dagegen lässt das Gegentheil auch auf das Entgegengesetzte schliessen. Um endlich in bittersalzhaltigen Mineralwässern das gleichzeitige Vorhandensein von Glaubersalz zu erkennen, muss man das fragliche Wasser mit soviel fein zerriebnem reinen Kalk kochen, dass die filtrirte Flüssigkeit durch Aetzammoniak keine Trübung mehr erleidet, sodann das Filtrat zur Trockne verdunsten, den fein geriebenen Rückstand mit Weingeist von 60 Proc. ausziehen, das Ungelöste abermals in Wasser lösen, filtriren und durch langsames Verdampfen in Krystallen herstellen. —

Um in einem Mineralwasser, welches arm an fixen Bestandtheilen ist, die An- oder Abwesenheit von Natron, ohne Rücksicht auf den Verbindungszustand desselben, zu ermitteln, lässt man eine Quantität des Wassers zur Trockne verdunsten, übergiesst den Rückstand in einem Platintiegel mit etwas reiner Schwefelsäure, erhitzt das Ganze allmählig bis zum Glühen, löst von Neuem in Wasser auf, fällt die Auflösung mit essigsauerm Baryt, welchen man in Uebermaass anwendet, verdampft die abfiltrirte Flüssigkeit und erhitzt den Rückstand im Platintiegel abermals bis zum Glühen. Die geglühte Masse wird in Wasser aufgelöst und filtrirt. — Enthielt das also behandelte Mineralwasser irgend ein Salz mit alkalischer Basis, so befindet es sich in letzterem Filtrat als kohlenensaures Salz aufgelöst, die Auflösung wird daher in diesem Falle die blaue Farbe des gerötheten Lackmuspapiers wieder herstellen, mit Säuren aufbrausen und beim Verdunsten Krystalle von kohlensaurem Natron zurücklassen; indem man die alkalische Lösung mit Salzsäure bis zum schwachen Vorwalten der Säure versetzt, sodann in einem tarirten Platinschälchen behutsam verdunstet, und zuletzt bis nahe zum Glühen erhitzt, erhält man als Rückstand Chlornatrium, dessen Gewicht durch 2,5216 dividirt, die entsprechende Natrium, und durch 1,8765 dividirt die entsprechende Menge Natriumoxyd (Natron) kennen lehrt.

o. Kalium. Dieses Alkalimetall kommt theils in Verbindung mit Chlor als Chlorkalium, theils in Verbindung mit Sauerstoff und Schwefelsäure als schwefelsaures Kali in vielen Mineralquellen vor, doch beträgt dessen Menge immer nur sehr wenig, so dass sein eigentlicher Verbindungszustand nur in Folge einer vollständigen quantitativen Analyse des fraglichen Wassers mit Bestimmtheit ermittelt werden kann. Um die An- oder Abwesenheit des Kalis im Allge-

meinen zu erforschen, verfährt man wie im Vorhergehenden zur Ausmittlung des Natrons angegeben worden. Das Kali, wenn solches gegenwärtig ist, findet sich, nebst kohlen-saurem Natron, in dem letzten Producte der Operation; man neutralisirt dieses mit Salzsäure, löst es in Weingeist von 70 Proc. auf, und versetzt die Flüssigkeit mit einer spirituösen Auflösung von Platinchlorid. — Kali giebt sich durch einen gelben krystallinischen Niederschlag zu erkennen.

p. Lithion. Dieses Alkali macht immer nur einen sehr untergeordneten Bestandtheil einiger Mineralwässer aus, so dass eine sehr beträchtliche Menge des Wassers in Arbeit genommen werden muss, um mit Sicherheit über dessen An- oder Abwesenheit entscheiden zu können. Man verfährt zu diesem Behufe wie im Vorhergehenden zur Ausmittlung des Natrons und Kali's angegeben worden, neutralisirt das letzte Product der Operation mit reiner Phosphorsäure, dampft zur Trockene ein und übergiesst den trockenen Rückstand mit wenigem Wasser. War Lithion gegenwärtig, so bleibt ein unlösliches Pulver zurück. Dieses wird in einem Filtrum gesammelt, mit Wasser ausgesüsst, dann auf dem Filter mit durch Salzsäure schwach angesäuertem Wasser ausgezogen, und das Filtrat mit Aetzammoniakflüssigkeit bis zu einem geringen Ueberschuss versetzt. Entsteht hierdurch ein Niederschlag, so wird derselbe abfiltrirt, wo nicht, dampft man die Flüssigkeit unmittelbar ein, und glüht die erhaltene trockene Salzmasse im Platintiegel so lange, bis aller Salmiak ver-raucht ist. Der erdige weisse Rückstand ist phosphorsaures Natron-Lithion (S. 113) und characterisirt sich als solches durch nachstehendes Verhalten.

- a. Völlige Umschmelzbarkeit im Platintiegel, selbst bei Anwendung der stärksten Hitze, welche die Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge hervorzubringen vermag;
  - β. leichte Schmelzbarkeit am Platindrath vor dem Löthrohre für sich zu einer klaren, nach dem Erkalten weissen, emailartigen, mit Kobaltsolution zu einer blauen Perle;
  - γ. sehr geringe Löslichkeit in reinem,
  - δ. äusserst leichte Löslichkeit in durch Mineralsäuren schwach angesäuertem Wasser, endlich
  - e. Unfällbarkeit dieser nur einigermassen verdünnten Auflösung durch Aetzammoniak\*).
- q. Ammoniak ist in Brunnenwässern oft als zufälliger Bestandtheil enthalten, doch kommt es auch zuweilen in Quellwässern als natürlicher Bestandtheil vor. Behufs der Ausmittlung macht man das fragliche Wasser durch einige Tropfen reiner Schwefelsäure schwach sauer, lässt hierauf an einem Orte, wo keine ammoniakalischen Ausdünstungen stattfinden, bis auf den zwanzigsten Theil verdunsten, giesst den Rückstand in eine kleine Tubulatretorte, fügt dazu aufgelöstes kohlen-saures Natron in Uebermaass und destillirt endlich vorsichtig bis nahe zur Trockene ab. War nun Ammoniak vorhanden, so findet es sich im Destillate; man neutralisirt dieses mit reiner

\*) Bauer in Vetter's Annalen der Struve'schen Brunnenanstalten. III. Seite 197 u. ff.

Salzsäure und lässt im Wasserbade verdunsten, wobei Salmiak zurückbleiben wird, welches in Weingeist aufgelöst und mit einer spirituösen Auflösung von Platinchlorid versetzt, einen hellgelben Niederschlag von Platinsalmiak erzeugt.

r. Strontian. Diese alkalische Erde findet sich als schwefelsaure oder kohlen-saure Verbindung in einigen Mineralwässern, jedoch, wie es bei der Schwerlöslichkeit dieser Verbindungen nicht anders der Fall sein kann, in so geringer Menge, dass zu ihrer Ausmittelung neben vieler Umsicht auch grosse Mengen von Wasser erforderlich sind\*), gewöhnlich wird sie unberücksichtigt gelassen. — Man dampft 20 bis 30 Pfunde des fraglichen Wassers bis auf einen geringen Theil ein, trennt die übrigbleibende Flüssigkeit von dem unlöslichen Sediment durch Filtriren, kocht den Inhalt des Filters mit dem Vierfachen an kohlen-saurem Natron und einer genugsamen Menge Wassers aus, filtrirt abermals, süsst den Inhalt des Filters zuerst mit reinem Wasser, sodann mit verdünnter Salpetersäure aus, lässt letztere saure Flüssigkeit verdunsten, erhitzt den Rückstand bis zum anfangenden Glühen, reibt ihn hierauf zu feinem Pulver, und digerirt das Pulver in einem Fläschchen mit absolutem Alkohol, worauf bei Anwesenheit von Strontian eine geringe Menge Ungelöstes zurückbleibt, welches einige Male mit absolutem Alkohol ausgewaschen werden muss. Dass dieser Rückstand salpetersaurer Strontian ist, erkennt man daraus, dass er, nach anhaltendem Glühen im Platintiegel, mit Salzsäure ein strahlig-krystallisirendes Salz giebt, welches in trockener Luft nicht zerfliesst und sich unter Trübung in Gypswasser löst.

s. Calcium kommt theils mit Chlor verbunden als Chlorcalcium, theils oxydirt in Verbindung mit Kohlensäure, Phosphor- und Schwefelsäure in grösserer oder geringerer Menge in vielen Mineralquellen und fast allen Brunnenwässern vor. — Chlorcalcium (salz-saurer Kalk) ist vorzugsweis in den Soolquellen enthalten und wird daran erkannt, dass der beim Verdampfen des Wassers erhaltene Salzurückstand nach strengem Glühen an der Luft feucht wird, und sich zum Theil in absolutem Alkohol löst. Indem man die alkoholige Lösung verdunsten lässt, sodann mit Wasser aufnimmt und portionweise mit klee-saurem Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd fällt, kann das Chlorcalcium quantitativ bestimmt werden. — Kohlensaurer Kalk findet sich nur in Wässern, welche freie Kohlensäure enthalten, und wird daran erkannt, dass das Wasser beim Aufkochen oder beim Zusatz von Aetzammoniak trübe wird. Der durch Wasser nicht auflösliche Antheil des beim Verdunsten des Wassers zurückbleibenden Rück-

\*) Das Vorkommen von Strontian in kohlen-säurereichen alkalischen Mineralwässern, so wie anderer, ebenfalls nur in sehr geringer Menge hin und wieder in solchen Wässern befindlichen Stoffe, als von phosphorsaurem, flus-saurem Kalk, phosphorsaurer Alaunerde, ist zuerst von *Berzelius* bei Gelegenheit der von ihm unternommenen Analyse der böhmischen Mineralquellen dargethan worden. Die Ermittlung dieser Salze ist mit weit geringeren Schwierigkeiten verknüpft, wenn man Gelegenheit hat, den Sinter, welchen diese Quellen gewöhnlich bei ihrem Austritt an der Luft absetzen, zu untersuchen; darin befinden sich diese Substanzen in concentrirtem Zustande, und man erspart das Verdunsten einer grossen Menge Wassers.

standes besteht meistens aus kohlen-saurem Kalk, nebst etwas phosphorsau-rem Kalk und kohlen-saurer Magnesia. Man löst diesen Rückstand in verdünnter Salzsäure und versetzt die Lösung mit einem kleinen Ueberschuss von Aetzammoniak, wodurch der phosphorsau-ere Kalk niedergeschlagen wird. Aus der abfiltrirten alkalischen Flüssigkeit kann nun mittelst Kleesäure der Kalk, welcher ursprünglich als kohlen-saurer Kalk in dem Wasser enthalten gewesen war, abgeschieden werden. — Phosphorsaurer Kalk ist immer nur in sehr geringer Menge im Quellwasser enthalten, und bleibt beim Eintrocknen des Wassers und Wiederaufnahme des Rückstandes mit reinem Wasser ungelöst zurück. Durch Auflösen dieses Rückstandes in verdünnter Salzsäure und Versetzen dieser Lösung mit Aetzammoniak in Uebermaass kann er vom kohlen-sauren Kalk getrennt werden. In dem hierbei entstehenden Niederschlag ist nämlich aller phosphorsaurer Kalk enthalten. Man sammelt diesen Niederschlag in einem Filter, süsst ihn mit destillirtem Wasser gut aus und löst ihn endlich in verdünnter Essigsäure auf. Aus der Lösung fällt oxalsaures Ammoniak den Kalk nieder. — Schwefelsaurer Kalk (Gyps) findet sich sehr häufig in Quellwasser, fehlt aber natürlicherweise in den alkalischen Mineralwässern. Man findet den Gyps, wenn man das Wasser mit Salzsäure schwach sauer macht, sodann verdunstet, jedoch nicht ganz bis zur Trockene, den Rückstand zuerst mit Weingeist von 70 Proc., und dann mit Wasser erschöpft. Der Gyps geht in die wässrige Lösung über, und kann quantitativ bestimmt werden, indem man einer Seits mit oxalsaurem Ammoniak, andererseits mit salpetersaurem Baryt niederschlägt.

Das beste Erkennungsmittel der Talkerde im Allgemeinen ist eine Auflösung von kleesau-rem Ammoniak oder Kali, welche in jedem kalkhaltigem Wasser eine weisse Trübung und einen ähnlichen Niederschlag von kleesau-rem Kalk veranlasst, welcher nach der Verwandlung in kohlen-sauren Kalk auf die in § 39 beschriebene Weise die quantitative Bestimmung des Kalkes gestattet. Wenn mit dem Kalk gleichzeitig viel Talkerde vorhanden ist, so muss, um die Fällung von kleesaurer Talkerde zu vermeiden, dem Wasser etwas Salmiaklösung oder Essigsäure zugesetzt werden.

t. Magnesia (Talk- oder Bittererde) findet sich mit Kohlensäure, Schwefelsäure, Salz- und Salpetersäure verbunden in Quellwässern vor, besonders ist sie in den sogenannten Bitterwässern vorherrschend. — Kohlen-saure Talkerde ist nur in den Sauerlingen enthalten und bleibt in dem vom Wasser ungelösten Antheile des durch Verdampfen des Wassers erhaltenen Salzgemisches zurück. Man löst diesen in concentrirtem Essige, welchen man in Ueberschuss anwendet, fällt die Lösung heiss zuerst mit kohlen-saurem und dann mit oxalsaurem Ammoniak; filtrirt und prüft das Filtrat mit phosphorsau-rem Natron, wodurch, bei Gegenwart von Talkerde, ein weisser krystallinischer Niederschlag (phosphorsau-ere Ammoniak-Talkerde) entstehen wird. — Die übrigen Talkerdsalze, welche noch in Quellwässern, und zwar in nicht alkalischen, vorkommen können, müssen in der, von dem Abdampfen des Wassers erhaltenem unauflöslichen Nie-

derschlag, abgegossenen Flüssigkeit aufgesucht werden. Man dampft diese abermals zur Trockene ein, zerreibt zu feinem Pulver, zieht dieses mit absolutem Alkohol aus, welcher die salzsauren und salpetersauren Kalk- und Talkerdsalze aufnimmt, wenn solche vorhanden sind, und die schwefelsauren ungelöst zurücklässt. Man lässt die alkoholige Auflösung verdunsten, nimmt den etwaigen Rückstand in Wasser auf, prüft die Flüssigkeit in der oben angegebenen Weise auf Salz- und Salpetersäure, schlägt sodann den Kalk mit kleesaurem Ammoniak nieder, und prüft das vom kleesauren Kalke getrennte Filtrat, nachdem man etwas Aetzammoniak zugesetzt, mit phosphorsaurem Natron auf Talkerde. — Der in absolutem Alkohol ungelöst gebliebene Antheil des Salzurückstandes enthält schwefelsaure Talkerde, wenn dessen Auflösung in Wasser mit salzsaurem Baryt einen durch freie Salzsäure nicht auflösbaren, und mit Aetzammoniak einen in Salmiaklösung auflösbaren Niederschlag giebt.

Um die Gegenwart der Talkerde in einem Quellwasser im Allgemeinen zu erforschen, setzt man zu dem fraglichen Wasser, welches, wenn es zu den geringhaltigen gehört, durch Eindampfen concentrirt werden muss, etwas Essigsäure, dann kohlen-saures und oxalsaures Ammoniak in geringem Ueberschuss, erwärmt, trennt die Flüssigkeit von dem Niederschlage und vermischt nun das klare Filtrat mit einer Auflösung von phosphorsaurem Natron. Entsteht hierdurch eine weisse Trübung und später ein, an den Wänden des Gefässes sich anlegendes, krystallinischer Niederschlag — so ist Talkerde in dem Wasser vorhanden.

u. Thonerde. Die Thon- oder Alaunerde kommt immer nur als sehr untergeordneter Bestandtheil in einigen Quellwässern vor, theils an Phosphor-, Schwefel- und Salzsäure gebunden, theils auch mittelst des vorhandenen kohlen-sauren Alkali's gelöst. In den alkalischen Mineralwässern kann der Thonerdegehalt nur so unbedeutend sein, dass man denselben gewöhnlich unbeachtet lässt. Nur bei den sogenannten Alaunwässern macht die Thonerde einen wesentlichen Bestandtheil aus. Diese Wasser röthen Lackmuspapier bleibend, und geben mit Aetzammoniak einen Niederschlag, welcher mehr oder weniger in Aetzkalkflüssigkeit löslich ist, und beim Versetzen dieser Lösung mit einer Auflösung von Chlorammonium wieder erscheint.

Um die An- oder Abwesenheit der Thonerde in einem Wasser im Allgemeinen zu ermitteln, lässt man eine nicht unbeträchtliche Menge des Wassers bis auf einen nicht geringen Rückstand verdunsten, setzt Aetzammoniakflüssigkeit bis zur alkalischen Reaction zu, sammelt das Abgeschiedene in einem Filter, süsst es zuerst mit Wasser und dann mit etwas erwärmter verdünnter Aetzkalklösung aus. Dieses letztere alkalische Filtrat wird mit Salzsäure schwach übersättigt und darauf Aetzammoniak zugefügt — bei Gegenwart von Thonerde entsteht eine durchscheinende weisse Trübung.

v. Eisen. Dieses basische Metall findet sich als Oxydul in den meisten nicht schwefelwasserstoffhaltigen Mineralquellen, bald als sehr untergeordnet und kaum durch den Geschmack erkennbar, bald als vorwaltend, nämlich was die Wirkung auf die Geschmacksorgane an-

langt. Das Lösungsmittel desselben ist gewöhnlich Kohlensäure, daher solche Mineralwässer nicht allein beim Aufkochen, sondern auch bei längerem Aufbewahren allen Eisengehalt verlieren, indem das Eisenoxydul durch Absorption von Sauerstoff aus der Luft in Eisenoxyd übergeht, welches in rostfarbenen Flocken sich niederschlägt. Man nennt solche Wässer, wenn der Eisengehalt soviel beträgt, dass sie frisch geschöpft denselben durch den Geschmack erkennen lassen, gewöhnlich Stahlwässer. Verschieden davon sind die sogenannten Vitriolwässer, welche das Eisen mit Sauerstoff und Schwefelsäure, oder, was seltener ist, mit Chlor verbunden enthalten. Diese verlieren ihren Eisengehalt durch Aufkochen und Luftwirkung nicht, und röthen Lackmuspapier dauernd. — Das Eisen findet sich meistens in dem nach dem Eintrocknen des Wassers zurückbleibenden unlöslichen Rückstand. Man löst diesen Rückstand in Salzsäure auf, wobei die Kieselsäure (S. 177) zurückbleibt, neutralisirt die Lösung mit Aetzammoniak so genau, wie möglich und setzt dann ein wenig Schwefelammonium zu. Man lässt die Mischung in einem verschlossenen Gefässe stehen und sich klären. Das Eisen scheidet sich als Schwefeleisen in grünlichschwarzen Flocken ab.

Im Allgemeinen wird das Eisen in den Mineralwässern mittelst Galläpfelaufgusses oder auch mittelst Cyaneisenkaliums erkannt. Das erstere Reagens bringt in eisenhaltigem, frisch aus der Quelle geschöpftem Wasser im ersten Augenblicke keine Veränderung hervor, aber nachher, in dem Maasse als das Eisenoxydul in Oxyd übergeht, färbt sich das Wasser immer mehr und mehr. Helle Purpurfarbe, die sich nach mehreren Stunden nicht vermehrt, zeigt einen sehr geringen Eisengehalt an. Die stark eisenhaltigen nehmen eine schwarzblaue Farbe an. Ein Wasser, welches im Pfund  $\frac{1}{50}$  Gr. kohlen-saures Eisenoxydul enthält, erhält durch Gallustinktur in kurzer Zeit noch eine blässviolette Färbung. Das zweite Reagens ist etwas weniger empfindlich, auch muss das Wasser vor Anwendung desselben durch einige Tropfen reiner Salzsäure schwach sauer gemacht werden; bei Anwesenheit von einer nicht allzugerungen Menge Eisen entsteht bald oder nach kurzer Weile eine blaue Färbung und ein ähnlicher Niederschlag.

w. Mangan ist als Manganoxydul fast immer ein Begleiter des Eisenoxyduls in den Mineralquellen, doch ist dessen Menge gewöhnlich sehr unbedeutend, und es bleibt daher meistens unbeachtet. Das Mangan geht mit dem Eisen in die salzsaure Auflösung (vgl. o.) über und wird daraus durch Schwefelammonium auch gleichzeitig als Schwefelmangan niedergeschlagen. Wird nun dieser Niederschlag in Königswasser gelöst und die Lösung mit Aetzammoniak übersättigt, so fällt das Eisen als Oxyd nieder, während das Mangan in der Auflösung bleibt und nach dem Abfiltriren des Eisenoxyds mit Schwefelwasserstoff ausgefällt werden kann. Der blässröthlichweisse Niederschlag giebt sich am deutlichsten mittelst des Löthrohrs als manganhaltig zu erkennen — zu diesem Behufe schmilzt man eine Perle von kohlen-saurem Natron auf dem Oehre des Platindraths, bringt hierauf den Niederschlag hinzu und erhitzt nun die Perle von Neuem in der äussern Flamme: sie färbt sich durch Verwandlung in mangansaures Na-

tron mehr oder weniger intensiv blaugrün. Tritt die grüne Färbung nicht sogleich bei der ersten Schmelzung ein, so befeuchte man die Perle mit einem Tropfen Salpetersäure und erhitzt sie von Neuem.

x. *Anderweitige Metalle.* Ausser den im Vorhergehenden erwähnten anorganischen Stoffen, welche selten in einem Mineralwasser fehlen obwohl sie zuweilen, wie mehrfach erwähnt, in ausserordentlich geringer Quantität vorhanden sind, hat man noch hin und wieder ausnahms- und spurweise, durch die locale Beschaffenheit der Gesteine veranlasst, einige andere gefunden, so z. B. arsenige Säure, Zinn-, Zink- und Kupferoxyd. Um solche Bestandtheile nachzuweisen, dürfte es immer nothwendig sein, eine erhebliche grosse Wassermenge mit Chlorwasserstoffsäure bis zur schwachsauren Reaction zu versetzen, sodann bis auf ein geringes Volum zu verdunsten, in die also stark concentrirte saure Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas bis zum starken Vorwalten des Geruchs einzuleiten und die Mischung nun durch 24 Stunden und länger sich selbst zu überlassen. Ist nach Verlauf dieser Zeit ein Niederschlag entstanden, so trennt man diesen behutsam von der Flüssigkeit, indem man das Ganze in einen kleinen Trichter giesst, den Niederschlag in der untersten Röhre des Trichters sich sammeln, darauf in das Glas zurückfliessen lässt, die klare Flüssigkeit aber in ein anderes Glas ablässt. Man giesst frisches Wasser auf den Bodensatz und wiederholt das oben beschriebene Manöver von Neuem. Das Aussüßwasser wird der zuerst abgossenen Flüssigkeit zugefügt, das Gemisch concentrirt mit Aetzkalkflüssigkeit übersättigt, abermals filtrirt, wenn eine Trübung stattgefunden, und nun etwas wasserstoff-schwefeliches Schwefelammonium zugefügt. — Bei Anwesenheit von Zink bildet sich ein weisser flockiger Niederschlag von Schwefelzink.

Der obige durch Schwefelwasserstoff erzeugte und nach der angegebenen Weise ausgesüßte Niederschlag wird in einem Kölbchen mit Salzsäure gekocht unter zuweiligem Zusatze von etwas chlorsau-rem Kali, wenn die Salzsäure allein keine vollständige Lösung bewirkt, diese letztere darauf mit Aetzkalkflüssigkeit bis zur deutlichen alkalischen Reaction versetzt, zu diesem Gemisch in einem gut verschliessbaren Gefässe nun frisch bereitetes Schwefelwasserstoffwasser bis zum starken Vorherrschen des Geruches zugefügt und das Ganze wohl verstopft sich selbst überlassen. Das Kupfer, wenn es vorhanden ist, fällt als Schwefelkupfer nieder, das Zinn und Arsen bleiben gelöst, und erscheinen mit der ihren Schwefelverbindungen eigenthümlichen Farbe, wenn man die alkalische Flüssigkeit mit etwas Salzsäure bis zur schwachsauren Reaction versetzt.

y. *Organische Stoffe.* Ausser den im Vorhergehenden genannten unorganischen Substanzen werden auch in vielen Mineralwässern Spuren oder geringe Mengen organischer Stoffe gefunden, welche das durch Verdunsten des Wassers erhaltene Salzgemenge dunkel färben. Diese organische Substanz ist entweder ein zufälliger Bestandtheil des Quellwassers und rührt von vegetabilischen oder animalischen Theilen her, die mit der Quelle in Berührung kamen, oder sie ist ein constanter eigenthümlicher Bestandtheil des Mineralwassers, worin sie

aufgefunden wird. Stoffe der Art sind in mehreren Mineralwässern in den vulkanischen Gegenden von Frankreich und Oberitalien, und auch in den Quellen von Aachen und Burtscheidt entdeckt und mit verschiedenen Namen belegt worden, als Baregin, Glairin, Zoogen, Theothermin. Diese Stoffe sind höchst wahrscheinlich sämmtlich organisirte vegetabilische Gebilde, der Gattung der Oscillatorien angehörend; wenigstens ist diess mit den in den Heilquellen von Landek vorkommenden der Fall, wie sich Göppert durch eigene Untersuchungen überzeugt hat; in Betreff ihres chemischen Verhaltens kommen sie darin mit einander überein, dass sie Stickstoff in ihrer Mischung enthalten, und, der trockenen Destillation unterworfen, kohlen-saures Ammoniak entwickeln. Dasselbe ist auch mit den unlängst von Berzelius in dem Wasser der Porlaquelle in Ostgothland entdeckten Quellsäuren, der Quellsäure und Quellsatzsäure, der Fall, welche von zerstörten organischen Stoffen herkommen, in jenem Wasser mit Natron und Ammoniak verbunden enthalten sind und beim Aufkochen in Verbindung mit dem Eisenoxyd niederfallen.

Zur Entdeckung auch der kleinsten Mengen von vegetabilischen und thierischen Stoffen in einem Wasser dient eine Auflösung von salpetersaurem Silber: man versetzt das fragliche Wasser mit einem geringen Uebermaasse von diesem Reagens, filtrirt den Niederschlag ab, wenn ein solcher entstanden, und setzt dann das klare Filtrat dem Sonnenlicht aus — bei Anwesenheit von organischen Substanzen färbt es sich violett, purpurroth oder braunschwarz. — Um in *specie* die Quellsäuren zu erkennen, kocht man den durch Aufkochen des Wassers gebildeten Niederschlag eine Zeit lang mit verdünnter Aetzkali-flüssigkeit, versetzt das Filtrat mit Essigsäure bis zur sauren Reaction, und darauf mit neutralem essigsäurem Kupferoxyd; es entsteht ein bräunlicher Niederschlag von quellsatzsaurem Kupferoxyd. Die abfiltrirte grüne Lösung wird mit kohlen-saurem Ammoniak vermischt, bis die grüne Farbe in eine blaue sich verwandelt hat, und erwärmt — es entsteht ein bläulichgrüner Niederschlag von quellsaurem Kupferoxyd.

#### β. Approximative Prüfung des Wassers.

§ 74. Die qualitative Prüfung eines Wassers hat zur Absicht, die wesentlich vorherrschenden Gemengtheile desselben, welche ohne vorhergehende Concentration des Wassers mehr oder weniger unmittelbar durch Reagentien erkannt werden können, der Qualität und approximativ auch der relativen Quantität nach oberflächlich kennen zu lernen. Die Reagentien, welche in den meisten Fällen zu solchem Zwecke ausreichen, sind

Lackmustinktur;  
 Kalkwasser;  
 Fernambukpapier;  
 Chlorcalciumlösung;  
 oxalsaures Ammoniak;  
 phosphorsaures Ammoniak;  
 salpetersaurer Baryt;  
 salpetersaures Silberoxyd;

gelbes Cyaneisenkalium;  
Galläpfeltinktur.

Die Prüfungen selbst geschehen auf die Weise, dass man mehrere Weingläser aus weissem Glase mit dem zu prüfenden Wasser halbvoll füllt, darauf zu den einzelnen Proben von dem Reagens eine der Individualität desselben angemessenen Menge zufügt, und nun die Erscheinungen, welche sich darbieten, beobachtet.

Lackmusstinktur: wird das Wasser durch Zusatz von 1 — 2 Tropfen von dem Reagens schwach gebläuet, so enthält es keine freie Säure. Erhält es aber einen Stich in's Röthliche, so ist freie Säure vorhanden, und zwar, was am häufigsten der Fall ist, Kohlensäure, wenn die Erscheinung mit dem vorher aufgekochten Wasser nicht eintritt. Findet dieses aber doch statt, so hat man den Grund davon in der Gegenwart einer minder flüchtigen Säure (freie Essigsäure, freie oder an Thonerde oder Schwermetalloxyde gebundene Mineralsäuren) zu suchen. — Kohlensäurereiche Mineralwässer enthalten sehr häufig durch diesen Kohlensäuregehalt Stoffe aufgelöst, welche sonst an und für sich in Wasser ganz unlöslich sind, daher sie auch durch Aufkochen getrübt werden. In solchem Falle ist es gut, gewisse Prüfungen sowohl mit dem frischen, als auch mit dem gekochten, von dem beim Aufkochen erzeugten Niederschlag abfiltrirten Wasser anzustellen.

Kalkwasser bringt in einem kohlen säurehaltigen Wasser, sowohl wenn die Kohlensäure frei, als auch wenn sie gebunden vorhanden, eine weisse Trübung hervor. Hat die Trübung mittelst Lackmusstinktur die Gegenwart von freier Kohlensäure zu erkennen gegeben, so kann Kalkwasser zur Erkennung einer relativ grössern oder geringern Quantität von dieser Säure benutzt werden. Man versetzt nämlich ein bestimmtes Volum von dem Reagens unter Umrühren mit einem Glasstabe so lange mit dem zu prüfenden Wasser, bis die Anfangs entstandene Trübung wieder verschwunden ist. Je weniger nun von dem Wasser zur Erreichung dieses Zweckes erfordert wird, desto kohlen säurereicher ist das Wasser. Enthält aber das Wasser keine freie Kohlensäure, sondern nur kohlen saures Alkali oder doppelt-kohlen saure Erden, so verschwindet die vom Kalkwasser erzeugte Trübung nicht, wenn man auch noch so viel vom Probewasser zusetzt.

Fernambukpapier wird gelbbraun bis schön hochroth, wenn das Wasser ein Alkali oder eine kohlen saure Erde enthält: ersteres ist aber der Fall, wenn die Reaction auch mit dem gekochten Wasser eintritt.

Chlorcalciumlösung giebt durch eine weisse Trübung kohlen saures Alkali zu erkennen; viel freie Kohlensäure verhindert die Reaction, sie tritt aber ein, wenn die Wasserprobe vorher gekocht, dann abfiltrirt und nun geprüft wird.

Oxalsaures Ammoniak zeigt durch eine weisse Trübung die Gegenwart von Kalk in dem Wasser an. Um bei Anwesenheit von kohlen saurem Kalk zu ermitteln, ob noch ausserdem anderweitige Kalksalze (schwefelsaurer Kalk, Chlorcalcium) vorhanden sind, muss die Prüfung auch mit dem gekochten Wasser angestellt werden. War

nur kohlensaurer Kalk gegenwärtig, so erfolgt bei dieser letztern Prüfung keine Trübung; erfolgt eine solche, so enthält das Wasser noch andere Kalkverbindungen.

Phosphorsaures Ammoniak mit Ueberschuss an Ammoniak verräth durch eine weisse Trübung das Vorhandensein von Talkerde. Da jedoch dasselbe Reagens auch in kalkhaltigem Wasser eine weisse Trübung veranlasst, so kann es zur Erkennung der Talkerde nur dann mit Sicherheit angewandt werden, nachdem vorher mittelst klee-sauren Ammoniaks der Kalk entfernt worden ist. Zu diesem Behufe wird eine Probe von dem Wasser mit einer zur Ausfällung der Talkerde hinreichenden Menge klee-sauren Ammoniaks versetzt, die Mischung klar filtrirt und zu dem klaren Filtrat von dem oben genannten Reagens zugesetzt (vgl. S. 199).

Salpetersaurer Baryt giebt durch eine mehr oder weniger reichliche weisse Trübung die Anwesenheit grösserer oder geringerer Mengen von schwefelsauren Salzen zu erkennen. Jedenfalls ist es aber gut, die Wasserprobe vor dem Zusatze des Reagens mit einigen Tropfen Salpetersäure bis zur merklichen sauren Reaction zu versetzen, um jede anderweitige Reaction zu beseitigen.

Salpetersaures Silberoxyd giebt durch eine weisse Trübung die Anwesenheit von Chlorüren zu erkennen. Auch hier ist es gut, das Wasser vor dem Hinzufügen des Reagens durch einige Tropfen Salpetersäure sauer zu machen. Ist die durch das Reagens veranlasste Trübung im ersten Augenblicke schwarz oder braun, so zeigt es Schwefelwasserstoff an. Bisweilen nimmt die überstehende Flüssigkeit nach einiger Zeit eine weinrothe Farbe an und behält ihre Durchsichtigkeit; diess rührt von einem organischen Stoffe her (vgl. S. 203). — Eine sehr reichliche Fällung von Chlorsilber, auf einen sehr bedeutenden Gehalt an alkalischen Chlorüren deutend, lässt auch eine erkennbare Quantität Jod und Brom vermuthen, welche indess auch im günstigsten Falle immer zu wenig beträgt, um in dem ursprünglichen Wasser erkannt zu werden. Jedenfalls verfährt man daher Behufs solcher Prüfung am zweckmässigsten wie S. 192 angegeben.

Cyaneisenkalium (gelbes), eine grüne Färbung und ein nach einigen Stunden sich absetzender blaugrüner Niederschlag verräth das Vorhandensein von kohlensaurem Eisenoxydul, und die Reaction tritt nicht ein, wenn das Wasser vorher aufgeköcht oder längere Zeit mit der Luft in Berührung gestanden hat. Kommt jedoch auch unter solchen Verhältnissen die Reaction zum Vorschein, so ist das Eisen als mineralsaures Salz vorhanden.

Galläpfeltinktur: eine allmähig eintretende röthlichblaue Färbung giebt ebenfalls die Anwesenheit von Eisen zu erkennen. Findet die Reaction nur in dem frischen, nicht aber in dem vorher gekochten Wasser statt, so ist das Eisen als kohlensaures Oxydulsalz vorhanden.

Als zur vorläufigen Prüfung des Wassers gehörig, ist auch die Bestimmung des specifischen Gewichtes zu betrachten, insofern dieses in directem Verhältnisse zum Salzreichthum des Wassers steht. Bei sehr kohlensäurereichen Wasser muss jedoch die Bestimmung mit dem gekochten Wasser vorgenommen werden, wenn die daraus zu ziehende

Folgerung bezüglich des Salzgehaltes des Wassers einen thatsächlichen Werth haben soll. Man darf indess nicht unterlassen, vor dem Versuche das während des Aufkochens verdampfte Wasser durch destillirtes genau wieder zu ersetzen. — Um das specifische Gewicht zu bestimmen verfährt man am einfachsten auf die Art, dass man ein Fläschchen mit genau eingeriebenem Stöpsel successiv zuerst mit destillirtem Brunnen — und Mineralwasser, genau von derselben Temperatur, wie das destillirte Wasser, füllt und wägt, und nun mit dem ersteren Gewichte in das zweite dividirt. Der Quotient ist die gesuchte Zahl. Es habe z. B. das Fläschchen vom destillirten Wasser 1001 Gr., von dem fraglichen Wasser aber 1002,5 Gr. gefasst, so ergiebt sich hieraus als dessen specifisches Gewicht  $\frac{1002,5}{1001} = 1,00149$ .

#### γ. Quantitative Prüfung des Wassers.

§ 75. Um die Bestandtheile eines Wassers quantitativ zu ermitteln, kann im Allgemeinen folgendermaassen verfahren werden.

I. a. Man wäge oder messe von dem fraglichen Wasser in einer Glasflasche genau 10 Pfund ab, setze dazu soviel reine Essigsäure, dass eine starke saure Reaction vorherrscht, lasse das Ganze in einer gut glasirten Porcellanschale von etwa 2 Pfund räumlichem Inhalte nach und nach bis auf den 10ten Theil verdunsten, giesse hierauf den Rückstand in ein hinreichend grosses Becherglas und spühle die Schale einigemal mit destillirtem Wasser, welches mit Essigsäure angesäuert ist, nach. Zu dem also concentrirten Wasser setzt man aufgelösten reinen essigsauren Baryt so lange zu, als noch dadurch eine Trübung bewirkt wird, wobei man jedoch ein zu grosses Uebermaass möglichst zu vermeiden sucht, und stellt das Glas wohl bedeckt an einen warmen Ort bei Seite, damit eine vollständige Zersetzung des während des Verdampfens etwa ausgeschiedenen Gyps stattfinden, und der gebildete schwefelsaure Baryt sich ablagere. Sobald die Flüssigkeit vollkommen klar geworden, wird sie behutsam in ein zweites Glas so weit abgegossen, als sich thun lässt, ohne von dem Niederschlage überzugesen; der Rest wird bis zum Sieden erhitzt, auf ein Filter gegossen, der Inhalt des Filters einigemal mit heissem Wasser ausgesüsst, dann getrocknet, in einem tarirten offenen Tiegel sammt dem Filter geglüht und gewogen. Man dividirt das Gewicht durch 2,909 und erhält so die correspondirende Menge Schwefelsäure\*.) (Vgl. § 58)

b. Die abgegossene Flüssigkeit, wozu noch das Aussüßwasser zugefügt worden, wird in einem Becherglase auf eine zweckmässige Weise erwärmt, dann dazu aufgelöstes essigsaures Silber zugesetzt, so lange als dadurch eine Trübung stattfindet, das Gemisch wohl bedeckt an einen dunkeln Ort zur Ablagerung des Chlorsilbers hingestellt, die abgeklärte Flüssigkeit abgegossen, das Chlorsilber auf ein

\*) Wenn der Schwerspathniederschlag gelblich gefärbt erscheint, so rührt dieses von beigemengtem Eisenoxyde her, welches davon getrennt und in Abzug gebracht werden kann durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure.

gewogenes Filter gesammelt, ausgesüsst, scharf getrocknet, gewogen, vom Gesamtgewichte das Gewicht des Filters abgezogen und für jede 18 Gran 4,5 Gran Salzsäure in Rechnung gebracht. Oder was genauer ist, man schüttet das gut ausgetrocknete Chlorsilber in einen tarirten Porcellantiegel, reinigt das Filter so gut wie möglich davon, verbrennt letzteres auf einem Platindeckel zu Asche und bedeckt mit demselben den kleinen Porcellantiegel, worin das Chlorsilber geschmolzen und nach dem Erkalten gewogen wird. Das Gewicht giebt mit 4,053 dividirt die entsprechende Menge Chlor und mit 3,942 die entsprechende Menge Salzsäure an.

c. Die vom Chlorsilber abgegossene und abfiltrirte Flüssigkeit wird, um das in Ueberschuss vorhandene Silber zu entfernen, mit Schwefelwasserstoffgas angeschwängert, darauf erwärmt, vom abgelagerten Schwefelsilber abgegossen und abfiltrirt, dann in einer Porcellanschale bis auf etwa  $\frac{1}{2}$  Pfund verdunstet und die rückständige Flüssigkeit, welche durch freie Essigsäure sauer reagirt, mit oxalsaurem Ammoniak vollständig ausgefällt. Der Niederschlag wird gesammelt, mit reinem Wasser ausgesüsst, in einem tarirten Platintiegel sammt dem Filter bei Zutritt der Luft geglüht und der Tiegel nach dem Erkalten gewogen. Man dividirt das Uebergewicht mit 1,776 und erhält so die entsprechende Menge reinen Kalks.

d. Die vom Kalkniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird bis zur starken alkalischen Reaction mit Barytwasser versetzt, bis zur Trockene verdunstet, der Rückstand in einem Becherglase mit einigen Unzen heissem Wasser übergossen, einige Stunden hindurch digerirt, auf ein Filter gegossen und das Ungelöste mit reinem Wasser ausgesüsst. Das Filtrat wird hierauf mit einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure eine Zeit lang in Digestion gelassen, dann filtrirt, das Filter gut ausgesüsst, und das gesammte saure Filtrat in einer kleinen Tubulatretorte im Chlorcalciumbade bis zur Trockene destillirt. Das Destillat wird in einer Vorlage, worin sich eine hinreichende Menge concentrirten Barytwassers befindet, aufgefangen. Man verdampft den noch alkalisch reagirenden Inhalt der Vorlage bis zur Trockene, erschöpft die trockene Masse mit Weingeist, und endlich, wenn letzterer nichts mehr auflöst, mit Wasser; die spirituöse Auflösung, welche essigsauren Baryt enthält, wird bei Seite gestellt, die wässerige aber, worin salpetersaurer Baryt enthalten ist, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, der gebildete Schwerspath in einem gewogenen Filter gesammelt, letzteres gut ausgesüsst, scharf getrocknet, die Gewichtszunahme, welche das Filter erhalten, bestimmt, und mit 2,14 dividirt. Der Quotient drückt die entsprechende Menge Salpetersäure aus. — Diese Bestimmungsweise der Salpetersäure ist natürlicherweise nicht anwendbar, wenn das Wasser organische Substanzen enthält, da durch diese die Salpetersäure mehr oder weniger zersetzt wird. Besser ist es in solchem Falle, nachdem man sich von der Gegenwart einer erheblichen Menge Salpetersäure in der S. 189 beschriebenen Weise überzeugt hat, die saure schwefelsaure Flüssigkeit ohne alle Anwendung von Wärme und bei Luftabschluss mit einem blanken Kupferstreifen zu digeriren und aus der

Menge des aufgenommenen Kupfers die Salpetersäure zu berechnen (vgl. S. 190.)

e. Der salzige Rückstand in der Retorte, welcher die in dem untersuchten Wasser vorhanden gewesenen alkalischen Basen enthält, wird mit reinem Wasser herausgespült, heiss mit essigsaurem Baryt ausgefällt, filtrirt, zu dem Filtrat eine angemessene Menge reines Chlorammonium zugefügt, die Mischung hierauf in einem Porcellanschälchen verdunstet, und zuletzt das Feuer vorsichtig bis zum Glühen gesteigert und so lange dabei erhalten, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Der Rückstand, worin die Alkalimetalle nun als Chlorverbindungen enthalten sind, wird mit Wasser aufgenommen, und die durch etwas Salpetersäure sauer gemachte Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Das Chlorsilber wird gesammelt, in einem tarirten kleinen Porcellantiegel geschmolzen, gewogen und aus dem Gewicht desselben das kohlen-saure Natron berechnet (vgl. S. 195.)

f. Der in d gewonnene, in Wasser nicht aufgelöste Barytniederschlag wird geglüht, dann mit einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure längere Zeit heiss digerirt, die Flüssigkeit vom Ungelösten abfiltrirt, das Filtrat mit reinem kohlen-sauren Kali übersättigt, im Platinschälchen verdunstet und geglüht. Der Rückstand wird mit reinem Wasser ausgekocht, das Ganze auf ein Filter gegeben und letzteres einigemal mit heissem Wasser ausgesüsst. Das alkalische Filtrat wird hierauf mit verdünnter Salpetersäure fast neutralisirt, mit salpetersaurem Silber ausgefällt, der gelbe Niederschlag in einem gewogenen Filter gesammelt, mit reinem Wasser ausgesüsst, scharf getrocknet, gewogen und für 100 Th. desselben 17 Th. Phosphorsäure berechnet.

g. Die vom phosphorsauren Silber abfiltrirte Flüssigkeit wird bis zur sauren Reaction mit Salzsäure versetzt, erwärmt, filtrirt, endlich mit Aetzammoniak in geringer Menge übersättigt, und wohl bedeckt sich selbst überlassen — ein voluminöser gallertartiger Niederschlag ist Thonerde.

h. Der in f erhaltene, beim Abfiltriren der alkalischen Flüssigkeit auf dem Filter zurückgebliebene und mit heissem Wasser ausgesüsst Rückstand wird auf demselben Filter mit erwärmter, verdünnter Schwefelsäure übergossen, das saure Filtrat in einem tarirten Platinschälchen eingetrocknet, geglüht und für 100 Th. desselben 34 Th. Talkerde in Rechnung gebracht \*).

\*) Ob in diesem Rückstande neben Talkerde auch Thonerde enthalten ist, ermittelt man am schnellsten dadurch, dass man ihn auf Platindrath mit Kobaltsolution befeuchtet und in der Löthrohrflamme erhitzt — eine blaue Färbung verräth das Vorhandensein der Thonerde.

Die Menge der Thonerde in einem Brunnenwasser beträgt übrigens stets nur wenig, und am besten ist es immer, wenn man sich vollkommene Gewissheit über ihr Vorhandensein verschaffen will, eine gewisse Quantität von dem fraglichen Wasser allein auf diese Prüfung zu verwenden, und diese wie Seite 200 auszuführen. Ein ähnliches Bewandniss hat es mit dem Mangan und Ammoniak; doch kann man wohl zur Ermittlung dieser drei Substanzen, womit man gleichzeitig auch die des Eisens und der Talkerde verbinden kann, eine und dieselbe Wasserportion verwenden. Man macht diese nämlich mit etwas reinem kohlen-sauren

II. a. Wenn das Wasser kohlensäurereich ist und dadurch eine erhebliche Menge von an und für sich in Wasser unlöslichen Salzen enthält, welche man abgesondert zu bestimmen wünscht, so verfähre man zu diesem Behufe folgendermassen:

Man lasse eine angemessene Menge von dem Wasser in einer Schaafe von reinem Silber, Platin oder Porcellan mit ächter Feldspathglasur successive bis auf den achten oder sechszehnten Theil verdunsten, filtrire dann den Rückstand durch ein kleines Filter von schwedischem Filtrirpapier und spüle die kleine Schaafe und das Filter wiederholt mit kochendem destillirtem Wasser, bis ein Tropfen von dem Filtrat mit Chlorbaryumlösung zusammengebracht keine Trübung mehr veranlasst. — In dem Filtrate sind nun die auflöslichen (die alkalischen, die salz-, salpeter- und die schwefelsauren Salze), in dem Schälchen und dem Filter die unlöslichen (die kohlensauren und phosphorsauren Kalk- und Talkerdsalze, die Thonerde, das Eisen- und Manganoxyd) Bestandtheile des Wassers enthalten.

b. In das Schälchen, auf dessen Wandungen der grösste Theil der erdigen Salze sich niedergeschlagen haben, wird Wasser, wozu man eine angemessene Menge reine Salpetersäure zugesetzt, gegossen, bis zum Sieden erhitzt, durch Umrühren mit einem Glasstab die Auflösung der niedergeschlagenen Theilchen bewirkt und die Flüssigkeit endlich in das Filter, worin sich ein Theil der abgesonderten Salze befindet, vorsichtig, um ein zu starkes Aufbrausen zu vermeiden, gegossen. Das Durchgeflossene wird einige Male zurück gegeben und

Natron alkalisch, unterwirft die Mischung, wie in § 73. q. angegeben, der Destillation, und verwendet den Rückstand in der Retorte zur Aufsuchung und Bestimmung der Thonerde, des Mangans, des Eisens und der Talkerde in nachstehender Weise:

a. Der Rückstand in der Retorte wird mit reiner Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt, bis zum Sieden erhitzt, eine Zeitlang dabei erhalten, dann in eine Porcellanschale ausgegossen, bis auf den 40sten Theil verdunstet, hierauf mit aufgelöstem reinem kaustischen Kali bis zur starken alkalischen Reaction vermischt, abermals bis zum Sieden erhitzt, auf ein Filter gebracht, letzteres gut ausgesüsst und das alkalische Filtrat mit einer entsprechenden Menge reinem Salmiak in einem Becherglase eine Zeit lang in heisser Digestion gelassen. Das ausgeschiedene ist Thonerde. Um zu ermitteln, ob gleichzeitig darin Phosphorsäure enthalten ist, sammelt man den Niederschlag auf ein Filter, löst den Inhalt in etwas wenigem verdünnter Salzsäure, welche man warm auf das Filter gießt, versetzt das Filtrat mit einigen Tropfen aufgelöster Weinsteinssäure, sodann mit Aetzammoniak und endlich mit salzsaurem Ammoniak-Talkerde: eine weisse Trübung giebt Phosphorsäure zu erkennen.

b. Der Rückstand von der alkalischen Abkochung, welcher auf dem Filter zurückgeblieben, wird abermals mit verdünnter Salpetersäure siedendheiss behandelt, das saure Filtrat in mässiger Wärme, und an einem Orte, wo die entweichenden Salzsäuredämpfe nicht lästig fallen, bis nahe zur Trockene verdunstet, der Rückstand mit einer Unze destillirtem Wasser verdünnt, darauf 2 Drachmen essigsäure Kaliflüssigkeit zugesetzt, das Gemisch zur Ablagerung des Eisenoxyds bei Seite gestellt, letzteres endlich auf einem Filter gesammelt, ausgesüsst, sammt dem Filter in einem tarirten Platintiegel bei offener Luft geglüht und gewogen.

c. Aus der von Eisenoxyd getrennten Flüssigkeit wird zuerst das Mangan mittelst Schwefelwasserstoffes niedergeschlagen, und zuletzt, nach Entfernung des Kalkes durch kohlensaures und oxalsaures Ammoniak, die Talkerde durch phosphorsaures Ammoniak.

das Filter endlich wiederholt mit reinem Wasser ausgestüsst. Die vereinigten Flüssigkeiten werden in einem Becherglase mit abgeschliffenem Rande, welches durch eine mattgeschliffene Glasplatte sich luftdicht verschliessen lässt, mit Aetzammoniak übersättigt, wodurch das Eisenoxyd nebst den etwa vorhandenen phosphorsauren Erdsalzen (wenn nämlich das Wasser nicht zu den alkalischen gehört) und die Thonerde abgeschieden wird. Aus dem Filtrate wird durch oxalsaures Ammoniak der Kalk, darauf durch Kochen mit kohlen-saurem Natron die Magnesia abgesondert.

Um zu ermitteln, ob dem Eisenoxydniederschlag eine erhebliche Menge Thonerde beigemischt ist, erwärmt man erstere mit reiner Kalilauge, filtrirt, neutralisirt mit Salzsäure und fügt endlich Aetzammoniak zu — die Thonerde wird in Form eines flockigen, durchscheinenden, weissen Niederschlages abgeschieden.

c. Die in a gewonnene Auflösung der in reinem Wasser löslichen Bestandtheile des Wassers reagirt alkalisch oder neutral. Im ersten Falle können keine Kalk- und Talkerdesalze, sondern nur Natron- und Kalisalze darin enthalten sein, im letztern Falle können sich ausser den letzten Salzen noch Salze mit kalk- und talkerdiger Basis in Verbindung mit Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure darin vorfinden.

α. alkalische Reaction: man macht die Flüssigkeit durch Salpetersäure etwas sauer, fällt zuerst die Schwefelsäure mit salpetersaurem Baryt und darauf die Salzsäure mit salpetersaurem Silberoxyd aus. Das Filtrat wird mit Schwefelsäure versetzt, die Mischung im Porcellanschälchen verdunstet, mit Wasser aufgenommen, durch essigsauren Baryt niedergeschlagen, abermals filtrirt und verdunstet und der Rückstand geglüht, wodurch die vorhandenen alkalischen Basen in kohlen-saure Salze verwandelt werden. Der Glührückstand wird mit Wasser aufgenommen, filtrirt, mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt und die Flüssigkeit im tarirten Platinschälchen eingetrocknet, ohne jedoch die Hitze bis zum Glühen zu steigern. Das Uebrigbleibende ist Chlornatrium, dessen Gewicht durch Division mit 1,8765 als Quotient die entsprechende Menge Natron giebt.

Man berechnet nun wieviel von diesem Natron mit der gefundenen Schwefelsäure zu schwefelsaurem Natron und mit der gefundenen Salzsäure zu Chlornatrium verbunden war, und bringt den Rest als kohlen-saures Natron in Rechnung, wofern nämlich die quantitative Prüfung keine erhebliche Menge Salpetersäure hatte erkennen lassen. — Die Berechnung der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Natron geschieht, indem man die gefundene Schwefelsäuremenge durch 1,2824 theilt,\*) wodurch man die zur Neutralisation nöthige Menge Natron erhält, welche beide zusammen summirt die entsprechende Menge schwefelsauren Natrons liefern. Das als Chlornatrium zu berechnende Natron wird gefunden, in-

\*) 100 Schwefelsäure erfordern nämlich zur Neutralisation 78 Natron, folglich  

$$\frac{100}{78} = 1,2824.$$

dem man das Gewicht des gewonnenen Chlorsilbers durch 4,59 theilt.\*)

Wenn das alkalische Wasser keine oder nur wenig schwefelsaure Salze enthält, so kann auch die Menge des kohlen-sauren Alkalis dadurch gefunden werden, dass man zu der Flüssigkeit so lange von einer Auflösung von salpetersaurem Kalk zusetzt, als noch dadurch eine Trübung verursacht wird, den erzeugten kohlen-sauren Kalk sammelt, aussüsst, trocknet, bis nahe zum Glühen erhitzt und wägt. Das Gewicht desselben giebt nun durch Division mit 0,947 die entsprechende Menge kohlen-sauren Natrons zu erkennen. Die vom kohlen-sauren Kalk getrennte Flüssigkeit wird darauf durch Salpetersäure sauer gemacht und mit aufgelöstem salpetersaurem Silberoxyd ausgefällt. Aus dem gewonnenen gut ausgesüsstem, getrockneten und endlich geschmolzenem Chlorsilber wird durch Division mit 2,455 die entsprechende Menge Chlornatriums gefunden.

*β.* neutrale Reaction. Enthält das Wasser viel Kalk, in welchem Falle nur wenig Schwefelsäure vorhanden ist, so wird dieser zuerst dem größten Theile nach mittelst kohlen-sauren Ammoniaks und dann durch oxalsaures Ammoniak vollends ausgefällt. Die vom Kalk getrennte Flüssigkeit wird hierauf mit Salpetersäure angesäuert, dann zuerst mit salpetersaurem Baryt und darauf mit salpetersaurem Silberoxyd niedergeschlagen. Aus dem Filtrat wird das in Uebermaass zugesetzte Silberoxyd durch Salzsäure, die Talkerde endlich durch Einkochen mit einem Ueberschuss von Barytwasser entfernt.

Der kaustische Baryt zersetzt nämlich die Ammoniaksalze und die Talkerdesalze. Das Ammoniak wird ausgetrieben, die Talkerde aber niedergeschlagen. Wird daher der eingetrocknete Rückstand mit Wasser ausgekocht, so bleibt die Talkerde mit kohlen-saurem und schwefelsaurem Baryt gemengt zurück und kann durch schwefelsäurehaltiges Wasser ausgezogen werden. Die schwefelsaure Lösung hinterlässt beim Verdunsten in einem tarirten Platinschälchen, wobei man zuletzt die Masse ein wenig glüht, um die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure zu verjagen, die Talkerde als schwefelsaures Salz, aus dessen Gewicht man den Talkerdegehalt berechnen kann (vgl. § 40.)

Der wässrige Auszug der mit Barytwasser eingekochten Masse, welcher neben auflöslichen Barytsalzen die alkalischen Salze des Wassers enthält, wird mit Schwefelsäure vorsichtig ausgefällt, filtrirt, das Filtrat verdunstet, zu dem Rückstand eine der Quantität desselben angemessene Menge Schwefelsäure zugesetzt, um die Salpetersäure auszutreiben, die Mischung hierauf mit der üblichen Vorsicht (vgl. § 32 *α*) allmählig bis zum Glühen erhitzt

\*) 1 MG. Chlorsilber = 1794,26 entspricht einem MG. Natron = 390,9, folglich  $\frac{1794,26}{390,90} = 4,59$ .

und aus dem Gewicht des zurückbleibenden schwefelsauren Natrons\*) der Natrongehalt berechnet (§ 33.)

III. Die Bestimmung des Gehalts eines Mineralwassers sowohl an freier als an gebundener Kohlensäure kann mit Hilfe des S. 66 beschriebenen Apparats und nach der daselbst ebenfalls beschriebenen Methode ausgeführt werden.

## 2. Analyse der wichtigern in der Technik angewandten Legirungen.

§ 76. Die qualitative Untersuchung von Metallgemischen (Legirungen, *Alliages*) ist bereits S. 136 abgehandelt. Im Nachstehenden soll noch eine kurze Anleitung zur speciellen quantitativen Untersuchung derjenigen unter diesen Körpern gegeben werden, welche wegen ihres häufigen Gebrauches zu Gegenständen der Kunst und des Verkehrs nicht selten einer solchen chemischen Prüfung unterliegen. Hierbei will ich jedoch von vorne herein in Erinnerung bringen, dass es sehr schwierig ist, übereinstimmende Resultate zu erzielen, wenn es sich darum handelt, die quantitative Zusammensetzung eines grossen Ganzen von einer derartigen Legirung zu bestimmen, weil ein solches sich niemals in allen seinen Theilen gleichartig zeigt, indem während des langsamen Erkaltes der Masse chemische Verbindungen der einzelnen Metalle untereinander nach verschiedenen Verhältnissen sich absondern und nach ihren respectiven specifischen Gewichten sich ablagern. Man muss daher, um der Wahrheit so nahe wie möglich zu kommen, von verschiedenen Stellen kleine Quantitäten abfeilen, diese mit einander vermischen und von diesem Gemisch nun eine angemessene Menge der Prüfung unterwerfen. Hat die Untersuchung zum Zwecke, aus den Resultaten der Analyse zu erkennen, in welchem relativen Verhältnisse die einzelnen Materialien zu nehmen sind, um ein der untersuchten Probe ähnliches Gemeng zu erhalten, so darf man auch nicht ausser Acht lassen, dass es zur Erreichung dieses Zweckes nicht gut ist, sich streng an die Ergebnisse der Analyse zu halten, wenigstens nicht in dem Falle, wo man es mit leicht oxydirbaren oder auch leichtflüchtigen Metallen zu thun hat. Man muss von den oxydirbaren und flüchtigen Metallen immer eine etwas grössere Menge nehmen, um den unumgänglichen Verlust durch Oxydation und Verflüchtigung auszugleichen.

Unter den hier zu besprechenden Metallgemischen hat man zu unterscheiden:

§ 77. A. Metallgemische, welche Kupfer als vorherrschenden Bestandtheil enthalten, ohne erheblichen Gold- und Silbergehalt. — Hierher gehören Messing, Bronze und Neusilber.

\*) Um zu ermitteln, ob in diesem Rückstand ausser Natron noch Kali enthalten ist, zerreibt man ihn mit seinem doppelten Gewichte Chlorbaryum und einigen Tropfen destillirtem Wasser, übergiesst dann das Gemisch mit rectificirtem Weingeiste, giesst das Ganze auf ein Filter, und fügt zu dem Filtrat einige Tropfen von einer geistigen Chlorplatinlösung. — Das Kali giebt sich durch Bildung eines gelben krystallinischen Niederschlages zu erkennen.

Das Messing besteht im Wesentlichen aus Kupfer und Zink, es besitzt eine goldgelbe Farbe in verschiedenen Nüancen je nach den relativen Verhältnissen der Bestandtheile. Das Tomback, Similor, Pinschbeck, Mannheimer Gold u. m. a. sind nur Varietäten des Messings. — Die Bronze enthält im Wesentlichen Kupfer und Zinn, doch auch nicht selten nebenbei Zink und Blei. Zuweilen ist das Zink sogar in grösserem Verhältnisse als das Zinn vorhanden, besonders bei der Statuenbronze. — Das Neusilber (Argentan Maillechort) besteht aus Kupfer, Zink und Nickel. Die Farbe ist weiss.

Das Verfahren bei der Analyse der genannten Legirungen ist verschieden, je nachdem die qualitative Analyse einen erheblichen Zinngehalt zu erkennen gegeben hat oder nicht.

*a. Das Zinn fehlt oder ist nur in sehr geringer Menge vorhanden.*

Man wägt 20 — 25 Gr. von dem fraglichen Metallgemisch, zerstösst es in einem stählernen Mörser zu grobem Pulver oder zu einer dünnen Platte, wenn es nicht etwa schon in der einen oder der andern von diesen Formen zur Untersuchung vorliegt, und übergiesst es in einer Kruce von ächtem Porcellan mit einem Gemisch aus 40—50 Gr. concentrirter Schwefelsäure, welche man mit der dreifachen Wassermenge verdünnt hat, und eben so viel reiner Salpetersäure von 1,22. Man bedeckt die Kruce lose mit einer kleinen Porcellanschale, so dass die aufgespritzte Flüssigkeit wieder in die Kruce zurückfliessen muss, digerirt in gelinde erwärmtem Sande bis alles Metallische verschwunden, und steigert zuletzt die Wärme bis alle Flüssigkeit fast vollständig verdunstet ist. Man nimmt nun den Rückstand mit Wasser auf, lässt die Lösung sich klären und giesst falls sich etwas Unlösliches abgesetzt haben sollte, die klare Lösung behutsam mit Anwendung des Glasstabes (S. 66) in einem Becherglase ab. Der Bodensatz, wenn ein solcher vorhanden, ist schwefelsaures Bleioxyd; es wird in ein tarirtes Filter gesammelt, sorgfältig mit destillirtem Wasser ausgesüsst, darauf scharf getrocknet und aus dem Gewicht das Blei berechnet (vgl. § 48.)

Die Aussüswässer werden der abgegossenen blauen Lösung zugefügt und zu dieser nun so lange von einer Auflösung von Jod oder Jodkalium in wässriger schwefeliger Säure zugemischt, als noch dadurch eine Trübung entsteht. Das gebildete Kupferjodür wird in einem tarirten Filter gesammelt, sorgfältig ausgesüsst, im Chlorcalciumbade getrocknet, noch warm gewogen und aus dem Gewicht das Kupfer berechnet (vgl. 150.)

Das Filtrat wird aufgeköcht, um die noch vorhandene schwefelige Säure auszutreiben, darauf mit Schwefelwasserstoff geprüft. Veranlasst dieser irgend eine Fällung, so muss mit dem Einleiten von Schwefelwasserstoffgas so lange fortgefahren werden bis der Geruch desselben vorherrscht, worauf man das Becherglas mit Papier lose bedeckt und den Niederschlag sich am Boden ansammeln lässt. Man filtrirt ab, sammelt den Niederschlag in einem Filter und süsst ihn mit gekochtem Wasser gut aus. Ist die Menge desselben nur sehr gering, so kann man ihn vernachlässigen; gegenfalls muss man ihn einer nähe-

ren Untersuchung unterwerfen. Die wahrscheinlichen Bestandtheile desselben sind Schwefelzinn und Schwefelarsen mit beigemengten kleinen Spuren von Schwefelkupfer.

Die Flüssigkeit, welche nach Entfernung der schwefeligen Säure durch Aufkochen, entweder durch Schwefelwasserstoff nicht getrübt, oder, wenn diess der Fall war, in der oben erwähnten Weise von dem gebildeten Niederschlage getrennt und durch abermaliges Aufkochen von dem noch darin vorhandenen Schwefelwasserstoff befreit worden, wird mit gutem Chlorwasser bis zum Vorherrschen des Geruches vermischt, darauf wieder gekocht und zu der kochenden Flüssigkeit nun so viel aufgelöstes essigsäures Natron zugesetzt, dass der Natrumgehalt mehr als hinreichend ist, die Schwefelsäure zu neutralisiren. Man setzt das Kochen noch einige Minuten fort, giesst endlich die Mischung noch siedend heiss in ein Filter und spült das Filter wiederholt mit kochendem Wasser nach. Enthielt das Metallgemisch Eisen, was jedoch immer nur spurweise der Fall ist, so findet sich dieses als Oxyd im Filter.

Ist das Filtrat farblos, so ist nur noch Zink darin enthalten — man setzt kohlensaures Natron bis zur alkalischen Reaction zu, erhitzt die Mischung zum Sieden, sammelt das abgeschiedene hydratische kohlensaure Zinkoxyd in einem Filter, süsst aus, trocknet, glüht und wägt und berechnet dann aus dem Gewicht den Zinkgehalt des Metallgemisches.

Ist das Filtrat grün, (bei Vorhandensein von Nickel), so muss das Zink aus der essigsäuren Lösung mittelst Schwefelwasserstoffs ausgefällt werden. Man sammelt das Schwefelzink, löst es von Neuem in Salzsäure auf, vermischt das Aufgekochte mit einem Uebermaass von Aetzammoniak und dann mit Aetzkalilauge. Man trennt die geringe Menge abgeschiedenen Nickeloxydhydrats durchs Filter und fällt endlich die gesammten alkalischen Filtrate durch Schwefelwasserstoffgas. Das weisse Schwefelzink wird nun in üblicher Weise (vgl. S. 163) in Zinkoxyd verwandelt. Die essigsäure Nickellösung wird, nach Austreibung des Schwefelwasserstoffgases, durch Aetzkaliflüssigkeit gefällt, der apfelgrüne Niederschlag in demselben Filter, worauf die oben erwähnte kleine Portion abfiltrirt worden, gesammelt, anhaltend mit heissem Wasser ausgesüsst, endlich getrocknet, geglüht und aus dem Gewicht durch Division mit 1,2705 der Nickelgehalt berechnet.

*b. Das Zinn ist in erheblicher Menge vorhanden.*

Man übergiesst in einem Porcellanschälchen 20 — 25 Gr. von der Legirung mit der 10fachen Menge Salpetersäure von 1,22, setzt das Schälchen in das Sandbad und unterhält die Digestion bis alle Feuchtigkeit fast verschwunden. Man nimmt den Rückstand mit Wasser auf, sammelt das unlösliche Zinnoxid in einem Filter, süsst es anhaltend mit heissem Wasser aus, bis ein Tropfen des Abfliessenden mit einem Tropfen Blutlaugensalz auf einem Uhrglase zusammengebracht, weder Trübung noch Färbung hervorruft. Man trocknet das Zinnoxid, glüht und berechnet aus dem Gewichte den Zinngehalt (vgl. Seite 170).

Zu dem Filtrat werden 40–50 Grane rectificirte Schwefelsäure zugefügt, die Mischung wird im Sandbade von Neuem eingetrocknet, um die Salpetersäure auszutreiben, darauf der Rückstand mit Wasser aufgenommen, wo das Blei, wenn solches vorhanden war, als schwefelsaures Bleioxyd zurückbleibt, dann genau in derselben Weise, wie im Vorhergehenden verfahren.

§ 78. B. Metallgemische, welche Kupfer und Silber, oder Kupfer und Gold enthalten. — Legirungen der Art sind das gemünzte und das meiste verarbeitete Silber, dann das meiste gemünzte und verarbeitete Gold.

*a. Kupfer und Silber.*

Man übergießt in einem Becherglase eine gewogene Menge von der Legirung mit dem vierfachen Gewicht reiner Salpetersäure von 1,22, lässt im Sandbade bei gelinder Wärme allmählig eintrocknen, nimmt hierauf den Rückstand mit Wasser auf, fällt das Silber mittelst Kochsalzes aus und berechnet den Silbergehalt entweder aus dem Gewichte des gebildeten Chlorsilbers (vgl. § 52), oder, was weit kürzer ist, aus der zur Ausfällung verbrauchten Menge des Reagens, welches man zu diesem Behufe durch Auflösen von  $2\frac{1}{4}$  geglühetem reinem Kochsalz in  $97\frac{3}{4}$  reinem Wasser bereitet (vgl. S. 47). Der Kupfergehalt ergibt sich entweder durch Abrechnung, oder man versetzt die silberfreie Flüssigkeit mit aufgelöstem reinem Aetzkali in Uebermaass, kocht, sammelt das Kupferoxyd in einem Filter, süsst es aus, trocknet es scharf, wägt und berechnet aus dem Gewichte den Kupfergehalt (vgl. §. 50).

*b. Kupfer und Gold.*

Man übergießt 10 bis 15 Gr. von dem Metallgemische in einem Becherglase mit einer zur Auflösung hinreichenden Menge Königswasser (einem Gemisch aus 2 Salzsäure von 1,12 und 1 Salpetersäure von 1,22), digerirt in gelinder Wärme bis zur vollständigen Auflösung, setzt dann dazu noch eben so viel reine Salzsäure, als man bereits angewandt, und lässt endlich unter einem gut ziehenden Schornstein bis auf die Hälfte verdunsten. Man nimmt den Rückstand mit Wasser auf (wenn etwas Silber vorhanden war, so bleibt dieses als Chlorsilber zurück), setzt dazu doppelt so viel, als das Metallgemisch betrug, oder etwas darüber, reines schwefelsaures Eisenoxydul zu und digerirt die Mischung von Neuem bis zur vollständigen Entfärbung. Man giesst die klare Flüssigkeit von dem abgeschiedenen Gold ab, süsst letzteres noch einigemal zuerst mit salzsäurehaltigem, zuletzt mit reinem Wasser aus, trocknet es endlich scharf aus und wägt. Das Kupfer ergibt sich durch Abrechnung, oder man kann es auch direct durch Fällung mit einer Auflösung von Jodkalium in wässriger schwefeliger Säure (vgl. § 50) bestimmen.

§ 79. C. Metallgemische aus Gold und Silber. Die Untersuchungsweise dieser Legirungen ist verschieden, je nach dem wechselseitigen Verhältnisse beider Metalle.

Beträgt der Silbergehalt höchstens 15 Procent, das specifische

Gewicht daher mindestens 17,75, so kann Königswasser als Lösungsmittel genommen werden. Das Gold geht in die Auflösung über und wird wie im Vorhergehenden mittelst schwefelsauren Eisenoxyduls oder mittelst Eisenchlorürs metallisch niedergeschlagen. Das Silber bleibt als Chlorsilber ungelöst zurück. Ein kleiner Theil von diesem letzteren folgt zwar dem Gold in die Auflösung, scheidet sich aber beim Verdünnen mit Wasser vollständig ab.

Beträgt der Silbergehalt mindestens 80 Proc., das specifische Gewicht daher höchstens 12,25, so wird reine Salpetersäure als Lösungsmittel benutzt. Das Silber wird oxydirt und aufgelöst, das Gold bleibt metallisch zurück. Das mit erneuerten Portionen reiner Salpetersäure ausgezogene Gold, das nach der Operation die Form, welche die Legirung vor der Behandlung mit Salpetersäure hatte, behalten hat, wird vorsichtig geglüht, um ihm mehr Festigkeit zu geben, und gewogen. Das Mindergewicht ergiebt den Silbergehalt.

Beträgt der Silbergehalt der Legirung zwischen 15 und 80 Procent, das specifische Gewicht daher zwischen 12,25 und 17,75, so ist weder Königswasser noch reine Salpetersäure zur Aufschliessung anwendbar, indem im ersten Falle das Uebermaass des sich bildenden Chlorsilbers die vollständige Lösung des Goldes verhindert, im zweiten Falle das Uebermaass des Goldes das Silber gegen die vollständige Lösung schützt. Man muss in dem einen und dem andern Falle die Legirung mit dem dreifachen Gewichte reinem Blei in einem kleinen Porcellantiegel über der Weingeistlampe zusammenschmelzen, wodurch man eine Legirung erhält, die, ohne dass sie zu Blech abgeplattet zu werden braucht, durch reine Salpetersäure vollständig aufgeschlossen werden kann. Das Blei und Silber werden gelöst, das Gold bleibt zurück; es wird der Sicherheit wegen noch in Königswasser gelöst, um bei der Auflösung zu sehen, ob es vollkommen frei von Silber ist. Aus der vom Gold abfiltrirten Flüssigkeit wird das aufgelöste Silberoxyd durch eine Auflösung von Chlorblei gefällt, da, wenn Salzsäure als Fällungsmittel angewandt wird, dem Chlorsilber sich leicht Chlorblei beimengen kann, dessen vollständige Entfernung durch Aus-süssen schwierig ist. Das Chlorsilber wird in demselben Filtrum gesammelt, wodurch die Goldlösung, wenn sich nämlich beim Auflösen des Goldes etwas Chlorsilber gebildet hatte, nach gehöriger Verdünnung filtrirt worden ist. Die Goldlösung selbst wird mittelst Eisenchlorürs gefällt. Schwefelsaures Eisenoxydul darf nicht angewandt werden, weil sonst dem Gold sich schwefelsaures Bleioxyd beimischen würde.

§ 80. D. Metallgemische, welche Gold, Silber und Kupfer enthalten.

Wenn der Goldgehalt höchstens 25 Procent beträgt, so können diese Legirungen, nachdem sie zuvor sehr fein ausgeschlagen worden sind, durch reine Salpetersäure aufgeschlossen werden, wobei das Gold unangegriffen zurückbleibt, und dann in Königswasser gelöst wird. Die Lösung wird von dem etwa entstandenen weissen Chlorsilber getrennt und durch Eisenchlorür gefällt. — Ist der Goldgehalt weit bedeutender, der Silbergehalt aber doch zu gross, als dass durch Königswasser

eine vollkommene Aufschliessung erzielt werden könnte, so wird die Legirung mit dem 4fachen Gewichte reinen Bleies zusammengeschmolzen und im Uebrigen wie im Vorhergehenden verfahren.

§ 81. E. Metallgemische aus Zinn und Blei, wie z. B. das sogenannte Schnellloth und das meiste verarbeitete Zinn.

Man übergiesst in einem Porcellanschälchen 15 bis 20 Gr. von der Legirung mit der 8fachen Menge reiner Salpetersäure von 1,22, digerirt in gelinder Wärme bis alles Metallische verschwunden, und lässt dann fast eintrocknen. Der Rückstand wird mit Wasser ausgekocht und filtrirt, und so oft kochendes Wasser nachgegossen, bis das Abfließende durch Schwefelwasserstoffwasser keine Trübung erleidet. Das Zinnoxidhydrat wird getrocknet, sorgfältig aus dem Filter herausgenommen, dann im tarirten Platintiegel behutsam bis nahe zum Glühen erhitzt und hierauf gewogen. Aus dem Gewichte wird das Zinn berechnet, und das Blei durch Abrechnung gefunden; doch kann das Blei auch für sich bestimmt werden, indem man die wässerigen Abkochungen concentrirt und darauf durch Schwefelsäure niederschlägt. Man lässt das schwefelsaure Bleioxyd absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit möglichst behutsam ab, übergiesst den Bodensatz nun mit reinem Wasser, giesst abermals ab und sammelt endlich den Niederschlag in einem tarirten Filter, süsst aus, trocknet scharf, wägt und berechnet aus dem Gewichte den Bleigehalt.

§ 82. F. Metallgemische aus Zinn, Blei und Wismuth, wie sie z. B. zu den sogenannten Sicherheitsverschlüssen bei Dampfkesseln angewandt werden.

Man behandelt die Legirung (20—25 Gr.) mit reiner Salpetersäure, süsst das Zinnoxidhydrat so lange mit mässig verdünnter Salpetersäure aus, bis das Abfließende Schwefelwasserstoffwasser ungetrübt lässt, und verfährt mit dem Zinnoxidhydrat dann wie im Vorhergehenden. Die salpetersaure Auflösung wird mit dreimal soviel reiner Schwefelsäure versetzt, als das Gewicht der Legirung betrug, die Mischung bei allmählig gesteigerter Wärme eingedampft, um die Salpetersäure auszutreiben, der Rückstand hierauf mit Wasser aufgenommen. Das schwefelsaure Wismuthoxyd geht in die Auflösung über, das schwefelsaure Bleioxyd bleibt zurück. Es wird gesammelt, vollständig ausgesüsst, scharf getrocknet, gewogen und aus dem Gewichte der Bleigehalt berechnet. Das Wismuth ergibt sich durch Abrechnung, sonst kann es auch aus der schwefelsauren Lösung mittelst kohlen-sauren Ammoniaks (vgl. § 49) ausgefällt werden.

G. Metallgemische aus Zinn und Antimon, welche nicht selten zur Fabrication von Knöpfen, Leuchtern und ähnlichen Gegenständen angewandt werden.

Man übergiesst 20—25 Gr. von dem fein gefeiltem Gemisch mit 2 Loth reiner Salzsäure in einem Becherglase, welches man mit einem Porcellanschälchen, den Boden nach unten, bedeckt, setzt das Glas in warmen Sand und befördert durch zuweiliges Zufügen kleiner Quantitäten von chlorsaurem Kali die Auflösung des Metallgemisches. Ist die Auflösung vollendet, so verdünnt man die Flüssigkeit mit soviel Wasser als sie ohne trübe zu werden verträgt, legt ein Blech von reinem Zinn hinein, und lässt das Ganze im sehr gelinde erwärmtem

Sandbade eine Zeitlang stehen. Das Antimon wird reducirt und in Gestalt eines schwarzen Pulvers niedergeschlagen; es wird in einem gewogenen Filtrum gesammelt, ausgewaschen, und bei gelinder Wärme so lange getrocknet, bis das Gewicht nicht weiter vermindert wird. Das Zinn ergiebt sich aus dem Gewichtsverlust.

§ 83. H. Metallgemische aus Antimon, Zinn und Blei, oder sogenanntes Lettermetall.

Man behandelt 25 — 30 Gr. von dem Metallgemisch in einem Becherglase mit abgeschliffenem Rande, mit reiner Salpetersäure bis Alles vollständig oxydirt ist, fügt dann Aetzammoniak bis zur alkalischen Reaction und darauf 10 mal so viel als die Legirung betrug an concentrirter Schwefelammoniumflüssigkeit zu. Man bedeckt das Glas luftdicht mit einer matgeschliffenen Glasplatte und lässt das Ganze unter zuweiligem Umschütteln eine Zeitlang digeriren. Die Metalloxyde werden in Schwefelmetalle verwandelt, von den das Schwefelzinn und das Schwefelantimon in die Lösung übergehen, während das Schwefelblei als schwarzes Pulver ungelöst zurückbleibt. Man giesst alles in ein Filter, süsst das Schwefelblei wiederholt mit verdünnter Schwefelammoniumflüssigkeit aus, bis ein Tropfen von dem Filtrat beim Zusammenbringen mit einem Tropfen Salzsäure nicht ferner orange-gelb getrübt wird. Das Schwefelblei wird mittelst der Spritzflasche sorgfältig und vollständig in ein tarirtes Becherglas abgespült, absetzen gelassen, die Flüssigkeit behutsam abgegossen, das Uebrige eingetrocknet, und nun nach und nach mit reiner concentrirter rauchender Salpetersäure, die in sehr kleinen Quantitäten zugesetzt wird, um die zu heftige Einwirkung zu vermeiden, übergossen. Hierdurch wird das Schwefelblei zu schwefelsaurem Bleioxyd oxydirt, welches man so lange mässig erhitzt, bis keine salpetersauren Dämpfe mehr entweichen. Darauf wird es gewogen und aus dem Gewicht das Blei berechnet.

Die zinn- und antimonhaltige geschwefelte ammoniakalische Flüssigkeit wird in einem Porcellanschälchen verdunsten gelassen, zuletzt im heissem Sande scharf getrocknet und endlich in Salzsäure unter zuweiligem Zusatz von etwas chlorsaurem Kali gelöst. Die Lösung wird mit Wasser verdünnt, filtrirt, das Filter mit verdünnter Salzsäure wohl ausgesüsst und in obiger Weise (F) mittelst eines Zinnbleches das Antimon ausgefällt. Das Zinn ergiebt sich durch Abrechnung.

### 3. Alkali- und acidimetrische Prüfungen.

§ 84. Man bezeichnet mit dem Namen alkali- und acidimetrische Prüfung gewisse specielle Fälle der quantitativen chemischen Analyse, welche zum Zwecke haben, den wahren Gehalt eines alkalischen Products, gleichviel ob eines flüssigen oder trockenen, eines kohlenstofffreien oder kohlenstoffhaltigen, wie z. B. Aetzkali- und Aetzammoniakflüssigkeit, dann Pottasche, Soda, Aetzkalk, Kalkstein, an reinem Alkali, ebenso den Gehalt irgend einer sauren Flüssigkeit an wahrer Säure auf eine leicht ausführbare und präcise Weise zu ermitteln. Es beruht dieser analytische Process auf die säureabstumpfende Eigenschaft, welche einer jeden alkalischen Substanz, und auf die anti-alkalische Wirksamkeit, welche einer jeden Säure zwar in verschie-

denen, aber doch bestimmten und unveränderlichem Grade zukommt. —

Es sei nämlich einerseits die säureabstumpfende Kraft

des Ammoniaks	= 10,00	so ist die säureabstumpfende Kraft
der Talkerde	= 12,04	
- Kalkerde,	= 16,66	
- Strontianerde	= 30,29	
- Baryterde	= 44,77	
des Natrons	= 18,22	
- Kali's	= 27,50.	

Es sei andererseits die alkaliabstumpfende Wirksamkeit

der Salpetersäure	= 31,56,	so ist die alkaliabstumpfende Kraft
- Schwefelsäure	= 23,36	
- Salzsäure	= 21,21	
- Essigsäure	= 30,00	
- Kohlensäure	= 12,90	

oder mit anderen Worten, diejenige Menge irgend einer Säure, deren Acidität durch 10 Theile Ammoniak aufgehoben wird, erfordert zu gleichem Behufe von den übrigen alkalischen Substanzen die durch die Nebensichende Zahl ausgedrückte grössere oder geringere Menge: und ebenso erfordert diejenige Menge irgend einer Base, deren Alkalität durch 31,56 Salpetersäure neutralisirt wird, von den übrigen oben genannten sauren Substanzen, die in den nebenstehenden Zahlen ausgedrückte Grösse.

Da nun die meisten alkalischen und sauren Substanzen nie absolutfrei von fremden Beimengungen vorkommen, welche auf die neutralisirende Kraft keinen Einfluss ausüben, sei es auch nur Wasser, diese Kraft es aber ist, welche den Werth solcher gemengten alkalischen und sauren Producte für die meisten Zwecke der chemischen und der industriellen Technik bestimmt, so ist es klar, dass ein Mittel, welches die Grösse dieser Kraft in einer bestimmten Gewichtsmenge vor irgend einem sauren oder alkalischen Producte kennen lehrt, auch dessen Gehalt an reiner alkalischer oder saurer Substanz anzeigt. — Als Mittel dieser Art kann nun sehr zweckmässig einerseits eine Ammoniakflüssigkeit, andererseits eine wässrige Salpetersäure, beide von willkürlicher aber genau bekannter Stärke, dienen. Im ersten Theile dieses Werkes ist aber an mehreren Stellen zu solchen Zwecken eine Ammoniakflüssigkeit von 2 Proc. reinem Ammoniakgehalt und eine Salpetersäure von 6,312 Proc. reinem Säuregehalt vorgeschrieben und die erstere mit dem Namen acidimetrische Flüssigkeit bezeichnet, die letztere aber alkalimetrische Flüssigkeit genannt worden.

Diese acidimetrische Flüssigkeit kann auf zweierlei Weise bereitet werden, nämlich:

a. Man wägt genau  $99\frac{1}{4}$  Gr. geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd, übergiesst diese in einem Becherglase mit etwa 4 Unzen destillirtem Wasser und befördert durch Umrühren mit einem Glasstabe die Auflösung, welche man dann im Sandbade etwas stark erwärmt. Andererseits bereitet man in einem genau tarirten Glase eine Mischung aus einer Unze reiner Chlorwasserstoffsäure und 4 Unzen Wasser und setzt von dieser Mischung allmählig unter Umrühren mit einem Glas-

stabe so lange zu der heissen Silberlösung zu, als noch eine Trübung entsteht, wobei man besonders zuletzt mit dem Zusatze der Säure sehr vorsichtig sein muss, um jeden erheblichen Ueberschuss möglichst zu vermeiden. Man bestimmt, wie viel man von der sauren Mischung verbraucht, wägt hierauf in einem andern Becherglase genau eine zweite gleiche Menge ab, setzt dazu unter Umrühren von einer genau abgewogenen Menge eines wässerigen reinen Salmiakgeistes zu, bis der Glasstab, dessen man sich zum Umrühren bedient, auf Lackmuspapier keinen rothen Fleck mehr hervorbringt, aber nicht mehr, und bestimmt genau die hierzu erforderlich gewesene Menge des Salmiakgeistes. Diese Gewichtsmenge enthält genau 10 Grane wasserleeres Ammoniak, und es ist nun leicht genau zu bestimmen, mit wieviel reinem Wasser der geprüfte Salmiakgeist verdünnt werden muss, und eine Probeflüssigkeit von der gewünschten Stärke herzustellen, wovon man sich sogleich eine erhebliche Quantität vorräthig bereiten und in Fünfunzengläsern mit Korkpfropfen, die mit Wachs getränkt sind, aufbewahren kann. Angenommen, man habe 195 Grane von dem Salmiakgeist bedurft, und man setzt Drachmen anstatt Grane, so bedürfen 195 Drachmen (24 Unzen 3 Drachmen) desselben des Zusatzes von 38 Unzen und 1 Drachma reinem Wasser, um  $62\frac{1}{2}$  Unze Salmiakgeist von 2 Proc. Gehalt zu liefern.

b. Man bereitet sich chemisch reine Talkerde indem man 2 Unzen zweimal umkrystallisirte schwefelsaure Magnesia in der 30fachen Menge destillirten Wassers auflöst, diese Auflösung in einer Porcellanschale bis zum Sieden erhitzt und nun dazu unter Umrühren eine andere Auflösung von gleichviel krystallisirtem kohlensaurem Natron in der doppelten Wassermenge zusetzt. Unter Aufbrausen fällt kohlensaure Magnesia nieder, welche man in einem Seihetuche von reiner weisser Leinwand sammelt, wiederholt mit kochendem Wasser aussüsst, endlich trocknet und in einem Platintiegel glüht. Von dieser Magnesia wägt man 12,04 Gr. in einem Becherglase genau ab, setzt eine Unze Wasser zu, zerrührt mittelst eines Glasstabes die Mischung möglichst genau, erwärmt und fügt dazu tropfenweise von einer abgewogenen Portion einer Mischung aus 1 Th. officineller reiner Salpetersäure und 2 Th. Wasser zu, bis die Magnesia vollkommen zu einer durchaus neutralen Flüssigkeit gelöst ist. Man bestimmt hierauf, wieviel von der sauren Mischung zu diesem Zwecke nöthig gewesen. Die sich ergebende Gewichtsmenge enthält aber genau 31,56 Gr. wasserleere Salpetersäure, welche zur Neutralisation 10 Gr. wasserleeres Ammoniak bedürfen. Indem man daher eine zweite gleich grosse Portion von der Säure abwägt und dazu von einer abgewogenen Menge Salmiakgeistes bis zur Neutralisation zufügt u. s. w., gelangt man zu demselben Resultate wie im Vorhergehenden.

Die alkalimetrische Flüssigkeit, d. h. Salpetersäure von 6,312 Proc. reinem Säuregehalt wird gewonnen, indem man zu einer solchen Menge reiner wässriger Säure, welche derjenigen entspricht, die zur genauen Neutralisation von 12,04 Gewichtstheilen reiner Talkerde erfordert würde, soviel Wasser zusetzt, als nothwendig ist, um 500 Gewichtstheile voll zu machen. — Angenommen, man habe gefunden, dass

12,04 Gr. reine Magnesia 275 Gr. von der sauren Mischung zur Neutralisation bedurften, und man setze Drachmen anstatt Granen, so bedürfen 275 Drachmen (= 34 Unzen 3 Drachmen) des Zusatzes von 28 Unzen und 1 Drachme Wasser um Säure von der obigen Stärke zu liefern, denn  $31,56 : 500 = 6,312 : 100$ .

Die praktische Anwendung der eben beschriebenen Flüssigkeiten geschieht nun folgendermassen:

a. Prüfung der Pottasche.

§ 85. Man wägt 100 Gr. von der fraglichen Pottasche, zerreibt diese in einem kleinen Mörser mit Ausguss mit Wasser zu einem dünnen Brei und spült diesen mit soviel Wasser, dass dessen Gewicht Alles in Allem 400 Gr. beträgt, in ein tarirtes Fläschchen, so dass das Gewicht der Gesamtlösung 500 ist. Andererseits wägt man in einem Becherglase 500 Gr. von der sauren Probeflüssigkeit ab, lässt diese im Sandbade oder auf dem Ofen etwas warm werden und fügt nun dazu unter Umrühren mit einem Glasstabe von der abgelagerten alkalischen Lösung allmählig zu, bis Lackmuspapier beim Berühren mit dem Glasstabe nicht mehr geröthet wird, aber nichts weiter. Man wägt nun wieviel von der Pottaschenlösung verbraucht worden, und berechnet den fünften Theil dieses Gewichts als Pottasche hätte man also 249 Gr. von der Lösung verbraucht, so entsprechen diese 49,8 Gr. Pottasche, denn  $\frac{249}{5} = 49,8$ . Der Gehalt dieser 49,8 Gr. Pottasche

an reinem Kali muss aber der obigen Tabelle zufolge = 27,5, der Gehalt an reinem kohlen-saurem Kali =  $27,5 + 12,90$  oder = 40,40 sein. Diess giebt in Procenten ausgedrückt 57,23 Proc. reines Kali oder 81,12 Proc. reines kohlen-saures Kali, denn

$$49,8 : 27,5 = 100 : 57,23 \quad \text{und} \quad 49,8 : 40,4 = 100 : 81,12.$$

Um der wiederholten Wägungen überhoben zu sein, kann man sich des S. 66 abgebildeten und beschriebenen Apparats bedienen. Der eine Cylinder dient zum Abmessen der Probeflüssigkeit, indem darauf durch einen eingravirten Strich der Punkt bezeichnet ist, bis zu welchem er durch 500 Gr. von der Probeflüssigkeit angefüllt wird. Der andere, welcher in 100 gleiche Volumtheile getheilt ist, dient zur Aufnahme der alkalischen Lösung, deren Alkaligehalt ermittelt werden soll.

b. Prüfung der Soda.

§ 86. Die alkalimetrische Prüfung des im Handel vorkommenden kohlen-sauren Natrons, gleichviel des krystallisirten oder des calcinirten, geschieht ganz in derselben Weise, wie die eben beschriebene Prüfung der Pottasche. Da indess die Soda weit weniger hygroskopisch ist als Kali, eine gewogene Menge davon daher auch innerhalb der kurzen Dauer eines Versuches durch Luftzutritt nicht erheblich an Gewicht zu oder abnehmen wird, so kann der Versuch auch so angestellt werden, dass man etwas von der fraglichen Soda zu Pulver zerreibt, von diesem Pulver 100 Grane abwägt und nun von diesem in kleinen Portionen zu der erwärmten sauren Probeflüssigkeit bis zur vollständigen Neutralisation zusetzt. Man wägt hierauf wieviel von dem

Pulver zu diesem Zwecke nöthig gewesen und berechnet 31,12 Gr. als dessen Gehalt an wasserleerem kohlen-saurem Natron und 18,22 Gr. als dessen Gehalt an reinem Natron. Angenommen, das Gewicht des verbrauchten Salzes sei 97 Gr. gewesen, so ergibt sich als procentischer Gehalt:

$$97,00 : 31,12 = 100 : 32,18 \text{ Proc. wasserleeres kohlen-saures Natron}$$

$$97,00 : 18,22 = 100 : 18,78 \text{ Proc. wasserleeres Natron.}$$

c Alkalimetrische Prüfung der Asche.

§ 87. Um den Gehalt einer Holzasche an kohlen-saurem Alkali mittelst der alkalimetrischen Flüssigkeit zu ermitteln, rührt man 500 Gr. von der Asche in einem Mörser mit Ausguss mit 1000 Gr. Wasser zu einem gleichförmigen Brei und giesst diesen in ein Filter; nachdem die Flüssigkeit abgelaufen, werden abermals 500 Gr. Wasser auf den Rückstand gegossen, und dieses nach dem abermaligen Abfluss der Flüssigkeit noch einmal wiederholt. Die gesammten Filtrate werden hierauf in einem Schälchen verdunstet, bis der Rückstand nur noch soviel beträgt, dass der graduirte Messcylinder davon bis zum hundertsten Theilstrich angefüllt wird. Beträgt er weniger, so wird Wasser zugesetzt, das Ganze aber durch Umschütteln vermischt.

Man wägt hierauf 100 Gr. von der Probesäure in einem Becherglase ab, erwärmt ein wenig und setzt dazu von der Aschenlauge bis zur vollständigen Neutralisation zu. Die verbrauchten Volumtheile entsprechen eben so vielmal fünf Granen von der Asche, also sind z. B. 27 Volumtheile = 135 Gr. Asche, und deren Gehalt an kohlen-saurem Kali ist dann =  $\frac{40,4}{5}$  oder = 8,08 Gr. zu setzen. Hätte man daher 27 Volumtheile verbraucht, so würde sich als procentischer Gehalt der Asche an kohlen-saurem Kali ergeben:

$$135 : 8,08 = 100 : 5,98 \text{ also nahe 6 Proc.}$$

Befindet man sich nicht in Besitz eines graduirten Messcylinders, so lässt man die Lauge bis auf weniger als 500 Gr. Rückstand verdunsten, giesst diesen in ein tarirtes Glas, spült die Schale mit so viel Wasser nach als grade erforderlich ist, um 500 Gr. voll zu machen und verfährt mit dieser Flüssigkeit nun ganz so wie im Vorhergehenden. Die zur Neutralisation der Probesäure verbrauchte Menge von der Lauge entspricht natürlicherweise einer gleich grossen Menge von der Asche, und die Rechnung ist dieselbe wie im Vorhergehenden. — Wenn die fragliche Asche sehr reich an Alkali ist, so kann man die Probe auch mit einer grössern Quantität von der Probesäure ausführen und die entsprechende Menge Alkali in Rechnung bringen. Ist die Asche arm, aber in reichlicher Menge zur Untersuchung vorhanden, so nehme man die doppelte oder irgend eine beliebige mehrfache Menge in Untersuchung, lasse aber immer die Lauge bis zum ursprünglichen Gewichte der in Arbeit genommenen Asche verdunsten.

d. Alkalimetrische Prüfung des Salpeters.

§ 88. Auch zur Prüfung des rohen Salpeters auf seinem Gehalt an salpetersaurem Kali kann das alkalimetrische Verfahren angewendet werden, insofern nämlich das salpetersaure Kali durch Glühen mit

Kohle in kohlen-saures Salz verwandelt wird, dessen Quantität in einem constanten Verhältnisse zur vorhanden gewesenen Quantität salpetersauren Kali's steht. Man verfährt wie folgt:

Eine beliebige Menge des fraglichen Salpeters wird zum feinsten Pulver zerrieben, hiervon in einem tarirten Schälchen 100 Grane abgewogen, diese lose mit Papier bedeckt 12 bis 24 Stunden an einem Orte, dessen Temperatur  $100 - 110^{\circ}$  ist, stehen gelassen, dann abermals gewogen und der Gewichtsverlust als procentischer Wassergehalt berechnet. Das getrocknete Salzpulver wird hierauf mit einem trockenem Gemisch aus 64 Gran gebranntem Marmor und 24 Gr. gebranntem Kienruss innig gemengt, das Gemeng in einen geräumigen, über der Weingeistlampe bis zum Glühen erhitzten, Platintiegel allmählig in kleinen Portionen eingetragen, dann noch 10 Minuten rothglühend erhalten, und endlich erkalten gelassen. Man giesst hierauf etwa 1 Loth Wasser in den Tiegel, erwärmt gelinde, um das Aufweichen der geglühten Masse zu befördern, giesst dann in die graduirte Messröhre und spült den Tiegel mit soviel Wasser nach, dass die ganze Flüssigkeit die Messröhre genau bis zum hundertsten Theilstrich anfüllt. Man schüttelt das Ganze wohl unter einander und lässt absetzen. Andererseits wägt man 250 Grane Probesäure in einem Becherglase ab, erwärmt gelinde und setzt dazu unter Umrühren mit einem Glasstabe von der klaren alkalischen Lösung bis zur vollständigen Neutralisation zu. Die Anzahl der zu diesem Zwecke verbrauchten Volumtheile von der alkalischen Lösung entspricht eben soviel Granen von dem rohen Salpeter, worin aber soviel reines salpetersaures Kali enthalten gewesen, als zur Erzeugung von 20,2 Gr. reinem kohlen-sauren Kali erforderlich ist, denn 20,2 Gr. reines kohlen-saures Kali sind nöthig, um 250 Gr. Probesäure zu neutralisiren. Um aber die jenen 20,2 Gr. kohlen-sauren Kali's entsprechende Menge reinen Salpeters kennen zu lernen, hat man nur nöthig, diese mit 1,463 zu multipliciren, wodurch man 29,553 erhält. Hieraus ergiebt sich demnach, dass die verbrauchten Volumtheile von der alkalischen Lauge 29,553 Gr. reinen Salpeters entsprechen.

Befindet man sich nicht im Besitze einer Messröhre, so nimmt man die geglühte Masse mit 500 Gr. Wasser auf, giesst in ein Filter, übergiesst den Rückstand nach Abfluss der Flüssigkeit abermals mit ebensoviel Wasser und wiederholt diess noch zweimal, worauf man die gesammten Auszüge bis auf etwa 200 Gr. verdunstet, den Rückstand hierauf in ein tarirtes Glas giesst und das Schälchen mit soviel reinem Wasser nachspült, dass das Gewicht der ganzen Flüssigkeit 500 Gr. betrage. Mit dieser Flüssigkeit wird nun 1 Volum oder 500 Gr. von der Probeflüssigkeit neutralisirt. Was hierzu dem Gewichte nach nöthig gewesen, giebt durch Division mit 5 das entsprechende Gewicht des rohen Salpeters, und diesen entsprechen wieder 59,10 Gr. reinen Salpeters. Angenommen also, man habe 385 Gr. von der alkalischen Lauge verbraucht, so sind diese = 77 Gr. rohen (denn

$$\frac{385}{5} = 77) \text{ oder } = 59,10 \text{ Gr. reinen Salpeters, und es enthält}$$

folglich der geprüfte rohe Salpeter 76,72 Proc. reinen Salpeter, vorausgesetzt nämlich, dass derselbe übrigens frei von salpetersaurem Natron gewesen sei.

e. Alkalimetrische Prüfung des Kalksteins und Mergels.

§ 89. Der gemeine Kalkstein und der Mergel sind innige Gemenge aus kohlen-saurem Kalk und Thon in abweichenden Verhältnissen, deren Anwendbarkeit verschieden ist, je nach der Beschaffenheit dieser Verhältnisse, daher die schnelle Erforschung derselben nicht selten besonders wünschenswerth ist. Diese geschieht nun mittelst der alkalimetrischen Flüssigkeit folgendermaassen.

Man zerreibt eine beliebige Quantität von dem Gesteine zum feinsten Pulver und wägt davon 100 Grane genau ab. Andererseits wägt man 250 Gr. von der Probesäure ab, erwärmt diese etwas und fügt nun dazu in kleinen Portionen unter stetem Umrühren mit einem Glasstabe von dem Pulver zu, bis alle saure Reaction verschwunden, aber nichts weiter. Man wägt wieviel zur Erreichung dieses Zweckes von dem Pulver verbraucht worden. Der Gehalt dieser Menge an reinem Kalk ist nun dem Obigen zufolge = 8,30 Gr. und der Gehalt an kohlen-saurem Kalk = 14,70 Gr. zu setzen. Angenommen, die Menge des verbrauchten Pulvers habe 37 Gran betragen, so ergiebt sich folgender procentische Gehalt

$$a. \frac{8,30}{37} \times 100 = 22,43. \quad b. \frac{14,70}{37} \times 100 = 39,73.$$

37

37.

Dieses Resultat ist indess nur dann richtig, wenn das geprüfte Mineral keine Talkerde enthält, was nicht immer der Fall ist. Man ermittelt dieses indess leicht, wenn man die salpetersaure Lösung filtrirt, den Rückstand gut aussüsst, die gesammten Filtrate zuerst mittelst kohlen-saurem, dann mittelst oxalsaurem Ammoniak niederschlägt und nach abermaliger Filtration phosphorsaures Ammoniak zufügt — bei Vorhandensein von Talkerde fällt phosphorsaure Ammoniaktalkerde nieder.

f. Acidimetrische Prüfungen.

§ 90. Die acidimetrischen Prüfungen, d. h. die Erforschung wasserhaltiger Säuren auf ihren Gehalt an reiner Säure mittelst der oben beschriebenen acidimetrischen Flüssigkeit, geschehen ganz einfach auf die Art, dass man eine beliebige Menge von der sauren Flüssigkeit abwägt, diese mit der doppelten oder dreifachen Menge Wasser verdünnt, wenn sie sehr concentrirt ist, und nun davon tropfenweise zu 500 Gran von der alkalischen Flüssigkeit zugesetzt, bis der Glasstab geröthetes Lackmuspapier unverändert lässt. Man wägt nun, wieviel von der sauren Flüssigkeit zu dem beabsichtigten Zwecke nöthig gewesen und berechnet dafür als reinen Säuregehalt:

bei Salpetersäure	31,56 Gr.
— Chlorwasserstoffsäure	21,21 —
— Schwefelsäure	23,36 —
— Essigsäure	30,00 —

vorausgesetzt nämlich, dass nicht verschiedene Säuren mit einander gemengt sind. — Als Probe für die gute Beschaffenheit der acidimetrischen

Flüssigkeit und gleichzeitig auch für die Richtigkeit des Resultats gilt, dass 12 Gr. gebrannte reine Magnesia mit Wasser gleichmässig zerührt und erwärmt durch jedwede Menge irgend einer der genannten Säuren, welche zur Neutralisation von 500 Gr. der acidimetrischen Flüssigkeit erfordert wurde zur klaren neutralen Flüssigkeit aufgelöst werden muss. \*)

#### 4. Chlorimetrische Analyse.

§ 91. Man bezeichnet mit dem Namen Chlorimetrie ursprünglich diejenigen analytisch-chemischen Versuche, welche zum Zwecke haben, den Gehalt eines bleichenden Chlorpräparats an wirksamem Chlor auf eine leichte und präzise Weise zu ermitteln. Dieselben Versuche sind aber ausserdem noch auf die Ermittlung des Sauerstoffgehaltes des Braunsteinerzes, dieses unentbehrlichen Materiales zur Gewinnung des Chlors, ausgedehnt. — Unter den zahlreichen bis jetzt in Vorschlag gebrachten chlorimetrischen Prüfungen sind die nachstehenden die erwähnungswerthesten.

##### a. Chlorprobe mittelst Indigo.

*Descroizilles* lehrte zuerst eine Auflösung des Indigo's als chlorimetrisches Mittel anwenden; das von ihm in Vorschlag gebrachte Verfahren sollte jedoch dazu dienen, nicht sowohl den absoluten Gehalt eines Bleichmittels an bleichendem Chlor, als vielmehr die relativen Chlormengen zu ermitteln, welche in einem gleichen Gewichte verschiedener Bleichflüssigkeiten enthalten sind, und, wenn man gleiche Gewichte verschiedener Chlorkalksorten in gleichen Wassermengen gelöst hat, auch den relativen Gehalt und relativen Werth jener. *Gay-Lussac* gab später jenem Verfahren eine grössere Ausdehnung, indem er es auch zur Ermittlung des absoluten Chlorgehalts anwendbar zu machen suchte. Er löste den besten fein zerriebenen Indigo in seinem 9fachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure durch Digestion bei 100° auf und verdünnte die Lösung mit so viel Wasser, dass 10 Raumtheile derselben von einem Raumtheile Chlorgas bei 0° Temperatur und 0,76<sup>m</sup> Barometerstand grade entfärbt wurden. Jeden einfachen Raumtheil, der also durch  $\frac{1}{10}$  Vol. Chlorgas entfärbt wird, nennt er einen Grad und theilt ihn in Zehntel. Setzt man nun von dieser Indigolösung so lange zu einem Maasse Chlorkalklösung hinzu, bis die Farbe eben in die blassgrünliche übergeht, so zeigen die verbrauchten Grade direct den Chlorgehalt dem Volum nach an.

Dieses so eben beschriebene Verfahren von *Gay-Lussac*, welches sehr bald eine allgemeine Anwendung fand, besonders in Frankreich, ist nichts destoweniger mit mancherlei Schwierigkeiten verknüpft, welche die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Resultate sehr beeinträchtigen. So zeigen sich z. B. erhebliche Verschiedenheiten, wenn man die In-

\*) Eine erschöpfende höchst gediegene Arbeit über Alkalimetrie haben so eben die Herren *Fresenius* und *Will* bekannt gemacht, unter dem Titel: Neue Verfahrungsweisen zur Prüfung der Pottasche und Soda, der Aschen, der Säuren, insbesondere des Essigs, so wie des Braunsteins. Heidelberg 1843.

digsolution auf einmal oder allmähig zu der Chlorkalklösung giesst oder diese zu jener. Der grösste Mangel aber liegt in der Veränderlichkeit der Indigsolution, die bei dem Aufbewahren, selbst wenn sie ganz vor dem Lichte geschützt ist, allmählich an Indigblau abnimmt und dann natürlich ganz unbrauchbare Resultate liefert.

b. Chlorprobe mittelst Quecksilberchlorürs.

Dieses Prüfungsverfahren wurde von *Marozeau* vorgeschlagen und beruht auf die Eigenschaft des unlöslichen Quecksilberchlorürs durch Aufnahme einer constanten Quantität Chlor in auflösliches Quecksilberchlorid verwandelt zu werden. Damit aber diese Umwandlung rasch vor sich gehe, ist es nothwendig, dass das Quecksilberchlorür sich im Zustande der feinsten Zertheilung befinde, daher frisch niedergeschlagen und noch nicht getrocknet worden sei. Man nimmt eine salpetersaure Quecksilberoxydullösung von genau bekanntem Gehalt an Quecksilberoxydul, setzt dazu eine hinreichende Menge aufgelösten Chlornatriums, um das Quecksilberoxydul in Quecksilberchlorür zu verwandeln, und darauf unter stetem Umrühren so lange von der chlorhaltigen Flüssigkeit, bis alles klar aufgelöst ist, und berechnet aus der bekannten Menge des vorhanden gewesenen Chlortürs den Chlorgehalt der verbrauchten Chlorflüssigkeit.

671 Gr. salpetersaurer Quecksilberoxydullösung, deren Bereitung Th. I. S. 336 angegeben ist, enthalten genau  $\frac{671}{13,5} = 49,70$  Quecksilber oder  $= 51,66$  Quecksilberoxydul, welche durch Wechselsetzung mit Chlornatrium 58,39 Quecksilberchlorür liefern. Diese bedürfen zur Umwandlung in Chlorid genau so viel Chlor, als bereits darin enthalten ist, also  $58,39 - 49,70 = 8,69$  Gr. oder 10 Kubikzoll von mittlerer Temperatur. Will man nun mittelst der eben bemerkten salpetersauren Quecksilberoxydullösung den Chlorgehalt einer Bleichflüssigkeit prüfen, so wägt man in einem kleinen Becherglase  $\frac{671}{5}$  oder 134 Gr. von der Quecksilberlösung ab, setzt dazu aufgelöstes Chlornatrium etwas mehr als zur vollständigen Ausfällung erforderlich, und darauf unter stetem Umrühren mit einem Glasstabe von einer abgewogenen Menge von der Bleichflüssigkeit in kleinen Portionen so lange zu, bis alles Chlorür aufgelöst, wägt hierauf wieviel von der Bleichflüssigkeit zu diesem Zwecke verbraucht worden, und berechnet  $\frac{8,69}{5}$  oder 1,74 Gr. oder 2 Kubikzoll Chlorgas als dessen Gehalt an bleichendem Chlor. Angenommen, man habe 97 Gr. von der Bleichflüssigkeit verbraucht, so ist der Chlorgehalt derselben in Procent ausgedrückt  $= \frac{1,74 \times 100}{97} = 1,793$  Proc.

Wenn man den Versuch in grösserem Maasstabe anstellen will, so hat man natürlicherweise nur eine grössere Quantität von der Probe-  
flüssigkeit, als die eben bemerkte, anzuwenden. Ist die bleichende Substanz nicht flüssig, sondern fest, z. B. Chlorkalk, so wägt man

100 Gr. davon ab, zerrührt diese in einem kleinen Mörser mit Ausguss zum zartesten Brei, giesst diesen in den graduirten Cylinder, spült den Mörser mit etwas Wasser nach und giesst endlich den Cylinder bis zum letzten Theilstrich voll. Man lässt absetzen und stellt mit der abgeklärten Flüssigkeit den Versuch in der eben beschriebenen Weise an. Jeder verbrauchte Volumtheil von der Lösung entspricht natürlicher Weise einem Gran des festen Körpers.

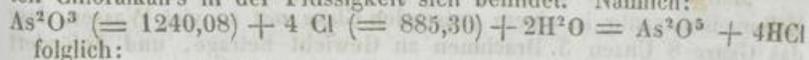
Besitzt man keine Quecksilberoxydullösung von der angegebenen Stärke, so kann auch jede andere Lösung mit gleichem Vortheile angewandt werden, sobald man nur vorher ihren Quecksilberoxydulgehalt genau erforscht und nun eine diesem letztern entsprechende Quantität zum Versuche abwägt. Diese Ermittlung lässt sich nun auf zweierlei Weise ausführen.

a. Man wägt eine beliebige Quantität von der bereits mit einer angemessenen Menge Wasser verdünnten kalt bereiteten salpetersauren Quecksilberlösung in einem Becherglase ab, setzt dazu von einer verdünnten Chlornatriumlösung bis zur vollständigen Ausfällung, sammelt den Niederschlag in einem tarirten Filter, stösst ihn durch wiederholtes Uebergiessen mit reinem Wasser vollkommen aus, trocknet ihn dann bei der Wärme des kochenden Wassers und wägt. Indem man das Gewicht durch 1,0968 theilt, erhält man als Quotient die entsprechende Menge Quecksilberoxydul und dann durch eine einfache Gleichung die Menge von dieser Flüssigkeit, welche 671 Gr. von der normalen Probelösung äquivalent ist. Es sei nämlich jener Quecksilberoxydulgehalt =  $z$ , so ist die Rechnung  $51,66 : 671 = z : x$ , also  $\frac{671 \times z}{51,66} = x$

b. Man setzt zu einer genau abgewogenen Quantität der quecksilberoxydulhaltigen Flüssigkeit von einer in bestimmten Verhältnissen bereiteten Chlornatriumlösung zu, so lange als noch dadurch eine Trübung verursacht wird, und berechnet dann aus der verbrauchten Menge des Reagens den Quecksilberoxydulgehalt der Lösung (vgl. S. 47), und in der unter a angegebenen Weise die Menge davon, welche 671 Gr. von der normalen Probelösung entspricht. — In keinem der beiden eben berührten Prüfungen ist es übrigens wesentlich, dass die Lösung frei von Quecksilberoxyd sei.

c. Chlorprobe mittelst arseniger Säure.

Die arsenige Säure ist zuerst von *Gay-Lussac* als chlorimetrisches Mittel in Anwendung genommen worden, was darauf beruht, dass sie durch Chlor unter Mitwirkung des Wassers in Arsensäure verwandelt wird, gleich viel, ob das Chlor frei oder im Zustande eines sogenannten Chloralkali's in der Flüssigkeit sich befindet. Nämlich:



folglich:

$$885,30 : 1240,08 = 8,69 : 12,172$$

oder 12,172 Gr. arsenige Säure sind in Bezug auf chlorabsorbirende Fähigkeit so viel werth als 51,66 Gr. Quecksilberoxydul.

Man bereitet die arsenikalische Chlorprobeflüssigkeit auf Grund der eben angedeuteten Verhältnisse folgendermaassen.

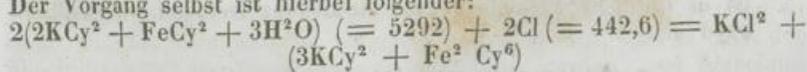
Man übergiesst in einem tarirten Glase 73 Gr. sublimirte chemischreine arsenige Säure mit einer Unze reiner officineller Chlorwasserstoffsäure und 4 Unzen destillirtem Wassers und stellt das Gefäss in mässig warmen Sand bis alle arsenige Säure aufgelöst ist. Man fügt hierauf zu der Auflösung noch so viel Wasser zu, dass das Gewicht des Ganzen 8 Unzen und 3 Drachmen betrage und erhält nun auf diese Weise eine Chlorprobeflüssigkeit genau von derselben Stärke wie die vorhergehende. Behufs der Prüfung wägt oder misst man in einem Becherglase 671 Gr. oder  $\frac{1}{5}$  so viel von dieser Flüssigkeit ab, färbt dieselbe mit einem Tropfen Indiglösung schwachblau, und fügt dann dazu unter Umrühren von einer abgewogenen Portion der fraglichen Bleichflüssigkeit zu, bis die blaue Farbe anfängt in das grünliche überzugehen, aber nicht weiter. Man wägt wie viel von der Bleichflüssigkeit zur Erreichung dieses Zweckes verbraucht worden und berechnet den Chlorgehalt dieses Quantum zu 8,69 oder  $\frac{8,69}{5}$

Granen, je nachdem man 671 Gr. von der arsenikalischen Lösung oder nur  $\frac{1}{5}$  so viel zu dem Versuche angewandt hat. — Der Zusatz der Indigsolution hat zum Zwecke, den Zeitpunkt kennen zu lernen, bei welchem die Umwandlung der arsenigen Säure in Arsensäure vollendet ist, um sogleich mit dem Zufügen der Bleichflüssigkeit einhalten zu können. Sobald nämlich dieser Zeitpunkt eingetreten ist, wirkt das weiter hinzukommende Chlor sogleich zerstörend auf die Indigfarbe ein, aber nicht früher.

Wie man verfahren müsse, wenn der Bleichkörper nicht flüssig, sondern pulverförmig ist, geht aus dem Vorhergehenden hinreichend hervor.

d. Chlorprobe mittelst Kaliumeisencyanürs (Blutlaugensalzes).

Kaliumeisencyanür wird durch eine beschränkte Quantität Chlor in Chlorkalium und Kaliumeisencyanid verwandelt, daher auch dieses Reagens zur chlorimetrischen Prüfung dienen kann und zu solchem Behufe ebenfalls von *Gay-Lussac* in Vorschlag gebracht worden ist. Der Vorgang selbst ist hierbei folgender:



folglich:

$442,6 : 5292,0 = 8,69 : 103,90$  oder in runder Zahl 104, d. h. 104 Gr. krystallisirtes Kalium-Eisencyanür sind in Bezug auf chlorabsorbirende Fähigkeit eben so viel werth als 51,66 Quecksilberoxydul und 12,172 arsenige Säure.

Man übergiesst demnach 10 Drachmen 24 Grane krystallisirtes Kaliumeisencyanür in einem passenden Glase mit so viel Wasser, dass das Ganze 8 Unzen 3 Drachmen an Gewicht betrage, und befördert durch Umschütteln die Auflösung. Behufs des Versuchs wägt man 671 Gr. oder  $\frac{1}{5}$  so viel von dieser Auflösung in einem Becherglase ab, fügt dazu unter stetem Umrühren mit einem Glasstabe so lange

von einer abgewogenen Portion der Chlorflüssigkeit, deren Gehalt an bleichendem Chlor man erforschen will, bis alles Eisencyanür in Eisencyanid umgewandelt ist. Um dieses genau zu erkennen, setzt man viele kleine Tropfen von einer stark verdünnten Eisenoxydlösung auf eine Glasplatte ab und berührt je zuweilen einen von diesen Tropfen mit dem Glasstabe, womit die Mischung aus der Chlorprobeflüssigkeit und der Chlorflüssigkeit umgerührt wird. So lange noch unverändertes Kaliumeisencyanür vorhanden ist, entsteht bei Berührung der Eisenoxydlösung eine blaue Färbung, nach vollendeter Umwandlung aber nicht mehr, denn Kaliumeisencyanid lässt Eisenoxydsalze ungefällt.

Enthält die zu prüfende Bleichflüssigkeit das Chlor nicht frei, sondern in Form eines sogenannten Chloralkali's, so muss die Chlorprobeflüssigkeit mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt werden, um das Chloralkali zu zersetzen, so wie es in die Chlorprobeflüssigkeit gelangt. Ist der zu prüfende Körper Chlorkalk, so zerreibt man 100 Gr. desselben mit Wasser zum feinsten Brei, giesst diesen in den graduirten Messcylinder, spült den Mörser mit so viel Wasser nach, als erforderlich ist, um den Cylinder bis zum letzten Theilstrich zu erfüllen, schüttelt wohl um, lässt absetzen, fügt nun davon zu der angesäuerten Chlorprobeflüssigkeit so viel zu, als zur Erreichung des obigen Resultats erforderlich ist, liest dann die Anzahl der verbrauchten Volumtheile, welche eben soviel Granen von dem Chlorkalk entsprechen, ab und berechnet endlich dafür so viel Chlor, als der zur Prüfung verwandten Quantität von der Probeflüssigkeit entspricht, also für 671 Gr.

von letzterer 8,69 Chlor, für  $\frac{671}{5}$  Gr. natürlicher Weise nur  $\frac{8,69}{5} =$   
oder 1,74 Gr. — Seite 244 des ersten Theils dieses Werkes ist als Probeflüssigkeit eine Auflösung von 60 krystallisirtem Kaliumeisencyanür in 440 Wasser vorgeschrieben. 500 Gr. solcher Flüssigkeit entsprechen aber sehr nahe 5 Gr. Chlor, denn

$$5292 : 442,2 = 60 : 5.$$

Befindet man sich nicht in Besitz eines graduirten Messcylinders, so zerrührt man 100 Gr. von dem Chlorkalk mit Wasser zum Brei, giesst diesen in ein tarirtes enges Glas, spült dann den Mörser noch mit so viel Wasser nach, dass das Gewicht der ganzen Mischung 1000 Gr. betrage, schüttelt um, lässt absetzen und stellt nun die Probe in obiger Weise an. Man wägt endlich, wie viel von der Lösung verbraucht worden, theilt das Gewicht durch 10 und erhält so das entsprechende Gewicht Chlorkalk. Angenommen, man habe 475 Gr. Auflösung verbraucht, so ist diese  $= 47\frac{1}{2}$  Gr. trockenen Chlorkalks, worin 5 Gr. Chlor (in 100 also:  $\frac{5 \times 100}{47,5} = 10\frac{1}{2}$ ) enthalten sind,

wenn man zur Prüfung 500 Gr. von der zuletzt erwähnten Chlorprobeflüssigkeit angewandt hatte; oder 8,69 Gr. (in 100 also  $\frac{8,69 \times 100}{47,5} = 18\frac{1}{3}$ ), wenn man zur Prüfung 671 Gr. von der ersteren Probeflüssigkeit in Anwendung genommen hatte.

## e. Chlorprobe mittelst schwefelsauren Eisenoxyduls.

In Wasser gelöstes schwefelsaures Eisenoxydul, wozu man ein wenig freie Schwefelsäure zusetzt, wird durch Chlor, gleichviel ob es frei oder in Form eines sogenannten Chloralkali's in einer Flüssigkeit vorhanden ist, in schwefelsaures Eisenoxyd verwandelt, und zwar erfordern 2 MG. = 3455,44 Gewichtstheile krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul 1 MG. = 442,2 Gewichtstheile Chlor, nämlich

$$2(\text{FeOSO}^3\text{7H}^2\text{O}) + \text{SO}^3\text{H}^2\text{O} + 2\text{Cl} = (\text{Fe}^2\text{O}^3\text{3SO}^3 + \Delta\text{q.}) + \text{H}^2\text{Cl}^2,$$

folglich

$$442,2 : 3455,44 = 8,69 : 68,$$

d. h. 68 Gr. krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul, dessen Bereitung zu solchem Behufe S. 37 beschrieben ist, sind in Bezug auf chlorabsorbirende Fähigkeit so viel werth als 51,66 Quecksilberoxydul, 12,172 arsenige Säure und 104 Kaliameisencyanür. Behufs des Versuches werden 68 Gr. von dem krystallinischen Pulver in einem Becherglase mit 3 — 4 Loth Wasser übergossen, die Auflösung wird durch Umrühren mit einem Glasstabe befördert, sobald diese geschehen ist etwa 10 — 12 Tropfen reine Schwefelsäure zugefügt und darauf von einer abgewogenen Portion der zu prüfenden Bleichflüssigkeit unter Umrühren mit dem Glasstabe zumischt, bis die Umwandlung des Eisenoxyduls in Eisenoxyd vollendet ist. Man wägt nun wieviel von der Bleichflüssigkeit zur Erreichung dieses Zweckes verbraucht worden, und berechnet den Chlorgehalt dieser verbrauchten Menge zu 8,69 Gr. Der procentische Gehalt ergiebt sich dann durch nachstehende Rechnung, worin x die verbrauchte Menge der Chlorflüssigkeit bezeichnet:

$$\frac{8,69 \times 100}{x}$$

Um aber den Augenblick mit Genauigkeit zu erkennen, in welchem alles Eisenoxydul verschwunden und daher mit dem Zumischen der Bleichflüssigkeit eingehalten werden muss, bedient man sich einer sehr verdünnten Auflösung von Kalium-Eisencyanid. Man setzt nämlich sehr viele kleine Tropfen von dieser Auflösung auf eine Glastafel ab und berührt während des Versuches zuweilen einen von diesen Tropfen mit dem Glasstabe, womit man die Mischung umrührt; so lange noch eine Spur von Eisenoxydul vorhanden ist, entsteht bei der Berührung sogleich eine blaue Färbung, diess ist aber nicht mehr der Fall, sobald die Umwandlung vollendet ist.

Otto in seiner Bearbeitung von *Graham's* Lehrbuche, schreibt zu einem Versuche die Anwendung von 39 Gr. schwefelsaurem Eisenoxydul vor. Diese sind aber in Bezug auf Chlorabsorbirende Wirksamkeit = 60 Gr. Kaliameisencyanür, also auch = 5 Gr. Chlor, denn in der That

$$3455,44 : 442,2 = 39 : 5$$

Wenn der zu prüfende Bleichkörper nicht flüssig, sondern pulverförmig vorliegt, so ist das Verfahren dasselbe, wie im Vorhergehenden unter denselben Verhältnissen angegeben.

## f. Chlorprobe mittelst schwefeligen sauren Baryts.

Der in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöste schwefelige saure Baryt, eigentlich ein Gemisch aus Chlorbaryum und wässriger schwefeliger Säure, wird durch Chlor unter Vermittelung des Wassers in schwefelsauren Baryt verwandelt, aus dessen Gewicht mit grösster Genauigkeit die vorhanden gewesene Menge freien Chlors berechnet werden kann, nämlich

$\text{BaOSO}^2 + \text{H}^2\text{O} + \text{Cl}^2 (= 442,2) = 2\text{HCl} + \text{BaOSO}^3 (= 1458,05)$   
 folglich zeigen 1458,05 schwefelsauren Baryts die Anwesenheit von 442,2 Chlor, und es giebt somit  $\frac{1458,05}{442,2}$  als Quotient die Zahl 3,297

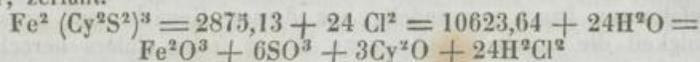
als Divisor jedweder Menge bei diesem Prüfungsverfahren gewonnenen schwefelsauren Baryts um die entsprechende Menge Chlors kennen zu lernen. — Behufs der Ausführung des Versuchs wird auf Grund der oben angedeuteten Verhältnisse folgendermaassen verfahren.

Man löst einen Theil krystallisirtes Chlorbaryum in 8 Th. destillirtem Wasser und sättigt diese Auflösung mit Schwefeligsäuregas, oder, wenn man wässrige schwefelige Säure vorräthig besitzt, man löst das Chlorbaryum unmittelbar in solcher auf, verdünnt die Lösung mit der dreifachen Menge destillirten Wassers und lässt die Mischung in dem wohlverschlossenen Gefässe sich klar absetzen. Man wägt hierauf eine beliebige Menge von der Bleichflüssigkeit in dem Becherglase genau (von Chlorwasser etwa 1000 Gr., von Chlorkalk die Hälfte der abgeklärten Mischung aus 100 Gr. trockenen Chlorkalk und 900 Gr. Wasser) ab und setzt dazu unter Umrühren mit einem Glasstabe so lange von der schwefeligen sauren Probenflüssigkeit, bis der Geruch nach schwefeliger Säure vorherrscht. Man giesst dann die Mischung schnell in ein Porcellanpfännchen, erhitzt bis zum Sieden, um die schwefelige Säure auszutreiben, sammelt endlich den gebildeten schwefelsauren Baryt in einem gewogenen Filter, süsst ihn aus, trocknet scharf oder glüht ihn in einem offenen tarirten Platintiegel und bestimmt dann das Gewicht, welches wie oben gesagt, durch Division mit 3,297 als Quotient die entsprechende Menge Chlor giebt. Aus der Menge des verbrauchten Reagens, ohne Wägung des Schwerspaths, den Chlorgehalt zu bestimmen, ist nicht wohl thunlich, weil der unter diesen Verhältnissen erzeugte schwefelsaure Baryt sich so langsam absetzt, dass man den Zeitpunkt nicht gut erkennen kann, bei welchem keine fernere Trübung mehr eintritt und man mit dem Zusatze des Reagens einhalten muss. Wägt man aber den Schwerspath, so ist ein angewandter Ueberschuss des Reagens ohne Nachtheil, wofern man nur Sorge trägt, die überschüssige schwefelige Säure durch Aufkochen bald zu entfernen, und so ihre Oxydation auf Kosten der Luft innerhalb der Flüssigkeit zu beseitigen.

## g. Chlorprobe mittelst Eisen-Sulfocyanids (Eisenrhodanids).

Das Eisensulfocyanid (Sulfocyanetum ferricum), welches mit Wasser eine sehr intensivrothe Auflösung liefert, wird durch Chlor entmischet und unter Mitwirkung von Wasser in Verbindungen verwan-

delt, welche dem Wasser in verdünnter Lösung keine oder doch nur wenig Farbe ertheilen, nämlich in Eisenoxyd, Schwefelsäure, Chlorwassertoff und Cyansäure, welche jedoch alsbald in Kohlensäure und Ammoniak, das von der Chlorwasserstoffsäure in Beschlag genommen wird, zerfällt.



folglich

$$10623,64 : 2875,13 = 8,69 : 2,352$$

d. h. 2,352 Gr. Eisensulfoeyanids sind in Bezug auf chlorabsorbirende Wirksamkeit ebensoviel werth als 51,66 Quecksilberoxydul, 12,172 arsenige Säure, 104 Kalium-Eisencyanür und 68 krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul. Wegen seiner grossen Hygroskopität kann das Eisen-Sulfoeyanid nicht mit Genauigkeit dosirt, daher auch nicht direct zur Bereitung der Chlorprobellüssigkeit angewandt werden, sondern man bereitet diese letztere indirect aus Eisenchlorid und Schwefelcyankalium, welche man in den angemessenen relativen Verhältnissen zusammen in Wasser auflöst. — 3 Gr. Schwefelcyankalium und 5 Gr. Eisenchloridlösung (Th. I. S. 298) liefern mit 9 Kubikzoll oder 11 Loth Wasser eine rothe Flüssigkeit, welche zur Entfärbung ein gleiches Volum Chlorgas (bei 0° Temperatur und normalem Barometerstande) bedarf.

#### h. Chlorprobe mittelst metallischen Kupfers.

Dieses Verfahren wurde von *Fuchs* ursprünglich zur quantitativen Bestimmung des Eisens angegeben und späterhin von *Runge* auch zur Bestimmung des Gehalts bleichender Flüssigkeiten an bleichendem Chlor in Vorschlag gebracht. Man zerreibt 100 Gr. Chlorkalk mit der zehnfachen Menge Wasser zum Brei, lässt absetzen, giesst die Hälfte davon in einen langhalsigen kleinen Kolben ab, fügt darauf von einer Auflösung von Eisenchlorür, welche vollkommen von Eisenchlorid frei ist, und darauf reine Chlorwasserstoffsäure in Uebermaass hinzu. Es entwickelt sich kein Chlor, sondern dieses wird von Eisenchlorür absorbirt, welches dadurch in Eisenchlorid übergeführt wird. Man senkt nun ein ausgewalztes Stück reines Kupfer, dessen Gewicht genau gekannt ist, in die Flüssigkeit und kocht diese so lange, bis die Farbe derselben sich in die blassgelblichgrüne verwandelt hat, und sich nicht mehr ändert. Nun wird das Kupfer abgewaschen, getrocknet und gewogen, und nach dem Gewichtsverlust der Chlorgehalt berechnet. Indem man nämlich diesen Gewichtsverlust durch 1,8 theilt, erhält man als Quotient den entsprechenden Chlorgehalt. — Diese Prüfungsweise ist zwar sehr genau und leicht auszuführen, erfordert aber eine mehr als einstündige Zeitdauer zur Ausführung.

#### Chlorimetrische Prüfungen des Braunsteins.

§ 92. Die chlorimetrische Prüfung des Braunsteins hat zum Zwecke, den relativen Werth eines gemengten Braunsteins, d. h. eines Gemenges aus verschiedenen Braunsteinerzen und anderweitigen Gangarten, als chlorentwickelndes Mittel zu erforschen, um daraus er-

messen zu können, einer Seits in welchen Verhältnissen zu dem Braunstein, Behufs der Chlorbereitung, die übrigen Ingredienzen (Schwefelsäure und Chlornatrium oder Chlorwasserstoff) genommen werden müssen, und anderer Seits, welche absolute Quantität bleichenden Chlors mittelst dieser Mischung möglicher Weise erzielt werden kann. Die Prüfung ist daher eine zweifache, nämlich erstens die Ermittlung des Gehalts des Braunsteins an chlorentbindenden Sauerstoff und der zu diesem Behufe erforderlichen Menge Chlornatriums oder Chlorwassertoffs, und zweitens die Erforschung, wie viel Schwefelsäure oder an deren Stelle wieviel Salzsäure zur Aufschliessung des Braunsteins anzuwenden sei.

*a.* Bestimmung des chlorentbindenden Sauerstoffs.

Zu dem in dieser Beziehung wirksamen Sauerstoff des Braunsteins ist aller Sauerstoff zu rechnen, welcher diejenige Menge übersteigt, die das vorhandene Mangan zur Verwandlung in Oxydul erfordert, denn dieser Sauerstoff allein ist es, welcher bei der Behandlung des Braunsteins mit Salzsäure aus letzterer ein seiner Quantität äquivalentes Gewicht Chlor entbindet. Da nun 100 Gewichtstheilen Sauerstoff 442 Gewichtstheilen Chlor entsprechen; so hat man nur nöthig, das Gewicht des entbundenen Chlors durch 4,42 zu theilen, um als Quotient die entsprechende Sauerstoffmenge zu erhalten. Zur Bestimmung des Chlors verfährt man aber ganz einfach folgendermaassen.

Man wägt von einer wohlgemengten grossen Portion des fraglichen Braunsteins 20 Gr. ab, übergiesst diese in einem Kolben von passender Grösse mit einer Unze von einer Mischung aus gleichen Theilen officineller reiner Salzsäure und Wasser, verbindet den Kolben luftdicht mit einem Gasableitungsrohre, dessen längerer Schenkel in das mit dünner Kalkmilch bis zum 80sten Theilstrich gefüllte Messglas taucht, erhitzt den Inhalt des Kolbens über der Weingeistlampe bis zum Kochen und erhält ihn dabei bis aller Braunstein zu einer schwachgefärbten Flüssigkeit gelöst ist. Sobald dieses geschehen, nimmt man, noch vor Entfernung der Lampe, den Cylinder hinweg, und dann die Lampe. Man füllt hierauf den Cylinder bis zum letzten Theilstrich mit reinem Wasser voll, schüttelt um und lässt klar absetzen. Mit der also gewonnenen Chlorkalkflüssigkeit kann nun die eine oder die andere der im Vorhergehenden beschriebenen chlorimetrischen Prüfungen ausgeführt werden, worauf man dann die dabei verbrauchten Volume von der Flüssigkeit mit 5 dividirt und als Quotient eine Zahl erhält, welche das Gewicht des Braunsteins ausdrückt, das dem Gewichte des Chlors entspricht, welches bei Ausführung der Probe verbraucht worden.

Angenommen also, man habe die Prüfung mittelst schwefelsauren Eisenoxyduls ausgeführt und zur vollständigen Oxydation der 68 Gr. dieses Salzes enthaltenden Lösung 83 Volumtheile der Chlorkalkflüssigkeit bedurft, so müssen diese  $\frac{83}{5}$  oder 16,6 Granen Braunstein gleich gesetzt werden. Da aber andrerseits 68 Gr. krystallisirtes schwe-

felsaures Eisenoxydul 8,69 Gr. Chlor zur vollkommenen Oxydation bedürfen, deren Entwicklung durch 16,6 Gr. Braunstein veranlasst worden ist, so beträgt die Chlormenge, welche 100 Gewichtstheile von dem fraglichen Braunstein liefern würden,  $\frac{8,69 \times 100}{16,6} = 52,35$ , dessen procentischer Gehalt an chlorentbindendem Sauerstoff daher  $\frac{52,35}{4,42} = 11,84$ .

Zieht man es vor, als Probeflüssigkeit die schwefelige Säure Barytlösung anzuwenden, so wird das sich aus 20 Gr. des Braunsteins durch Kochen mit einer Unze von der verdünnten Salzsäure entwickelnde Chlor geradewegs in eine angemessene Menge von der Probeflüssigkeit geleitet, letztere dann zur Austreibung der in Ueberschuss vorhandenen schwefeligen Säure aufgekocht, der schwefelsaure Baryt in ein Filter gesammelt, ausgesüsst, getrocknet, geglüht und gewogen. Das Gewicht des schwefelsauren Baryts durch 3,297 dividirt, giebt als Quotient das Gewicht des Chlors, welches durch Vermittelung der 20 Gr. Braunstein entwickelt wird, und durch Division dieses Quotienten mit 4,42 lernt man den chlorentwickelnden Sauerstoffgehalt dieser 20 Gr. kennen. — Z. B. von dem Braunstein, welcher bei der chlorimetrischen Prüfung mittelst schwefelsauren Eisenoxyduls in der obigen Weise die bemerkten Resultate geliefert hatte, wurden 20 Gr. in einem kleinen Kolben mit einer Unze Salzsäure bis zur vollständigen Auflösung gekocht und das sich entwickelnde gasförmige Chlor in eine Auflösung von 50 Gr. krystallisirtem Chlorbaryum in wässriger schwefeliger Säure geleitet, nach dem Aufkochen wurde der schwefelsaure Baryt in einem Filter gesammelt, ausgesüsst, geglüht und gewogen. Er betrug 34,6 Gr.

$$\frac{34,6}{3,297} = 10,5, \text{ ferner } \frac{10,5}{4,42} = 2,37.$$

Jene 20 Gr. Braunstein veranlassten also die Entwicklung von 10,5 Chlor und enthielten demzufolge 2,37 Gr. oder 11,85 Proc. chlorentwickelnden Sauerstoff.

β. Bestimmung der zur Aufschliessung des Braunsteins nöthigen Säuremenge.

Wenn der Braunstein stets reines Manganhyperoxyd wäre, so bedürfte es nicht eines eigenen Versuches, um die zur Aufschliessung desselben erforderliche Säuremenge kennen zu lernen: es wäre nur nöthig, eine der Chlorausbeute aequivalente Menge von der Säure anzuwenden, um seinen Zweck vollständig zu erreichen. Allein bei dem selten fehlenden Gehalt des Braunsteins an niedern Oxyden und erdigen Einmengungen ist es erforderlich, bald eine grössere bald eine geringere Menge Säure zur Aufschliessung in Anwendung zu nehmen, diese aber zuerst durch den Versuch zu ermitteln. Zu diesem Behufe kann man nun folgendermaassen verfahren:

Man nimmt von einer gemengten grösseren Portion des fraglichen Braunsteins eine kleine Menge, zerreibt diese zum feinsten Pulver und

wägt davon in einem kleinen Becherglase 20 Gr. ab. Man übergießt diese mit genau 100 Gr. eines Gemisches aus gleichen Theilen concentrirter reiner Schwefelsäure und Wasser, dessen Sättigungskraft für die acidimetrische Flüssigkeit (vgl. S. 219) vorher genau ermittelt worden, fügt dazu 40 Gr. krystallisirte Kleesäure und lässt das Gemisch im Sandbade bei gelinder Wärme eintrocknen. Hierbei wird das oxydirte Mangan zu Oxydul reducirt, welches sich mit Schwefelsäure zu schwefelsaurem Salz verbindet, und gleichzeitig werden auch die etwa vorhandenen alkalischen Erden durch die Schwefelsäure neutralisirt. Der gesammte neutralisirte Antheil der Schwefelsäure entspricht daher genau derjenigen Menge dieser Säure, welche zur Aufschliessung der 20 Gr. des Erzes nöthig ist. Man hat daher jetzt nur zu ermitteln, wieviel Schwefelsäure noch frei vorhanden ist, und diese von der Gesamtquantität in Abzug zu bringen, um jene Menge genau kennen zu lernen. Zu diesem Behufe nimmt man die eingetrocknete Mischung mit Wasser auf, und setzt dazu von einer genau abgewogenen Quantität der acidimetrischen Flüssigkeit unter Umrühren zu, bis alle saure Reaction beseitigt ist, worauf man die rückständige acidimetrische Flüssigkeit zurückwägt, und dadurch die Menge davon kennen lernt, welche zur Neutralisation der freien Säure nothwendig gewesen ist, und in Folge dessen auch wieder die vorhanden gewesene Menge der letztern.

Angenommen nämlich, man habe bei der acidimetrischen Prüfung ermittelt, dass die angewandten 100 Gr. der verdünnten Schwefelsäure 1000 Gr. acidimetrische Flüssigkeit zur Neutralisation erforderten, dass aber dieselbe Säure, nachdem sie mit dem Braunstein in eben genannter Weise behandelt worden, nur noch 475 Gr. von jener Flüssigkeit neutralisirt, so folgt daraus, dass noch  $47\frac{1}{2}$  Theile von der angewandten verdünnten Schwefelsäure frei vorhanden sind, dass folglich  $52\frac{1}{2}$  Th. (=  $26\frac{1}{4}$  Theil concentrirter Säure) zur Aufschliessung hinreichen.

Angenommen ferner, dass der Braunstein von derselben Art sei, wie der unter  $\alpha$  untersuchte, d. h. dass 20 Th. desselben die Entwicklung von  $10\frac{1}{2}$  Th. Chlor veranlassen können, so muss die mittelst desselben zu bereitende chlorentwickelnde Mischung in dem Verhältniss von 20 Braunstein,  $26\frac{1}{4}$  Th. concentrirter Schwefelsäure und einem solchen Gewicht wässriger Salzsäure, dessen absoluter Chlorgehalt  $10\frac{1}{2}$  Gewichtstheile beträgt, bereitet werden. Die concentrirte Salzsäure des Handels, deren specifisches Gewicht 1,18 ist, enthält nahe 35 Proc. Chlor, also  $35 : 100 = 10,5 : 30$ , oder mit anderen Worten jenen  $10\frac{1}{2}$  Gewichtstheilen Chlor entsprechen 30 Gewichtstheile concentrirte Salzsäure von 1,18 specif. Gewichte.

Soll anstatt Salzsäure Kochsalz, dessen procentischer Chlorgehalt 60 beträgt, zur Chlorentwicklung benutzt werden, so ist die Rechnung:

$60 : 100 = 10,5 : 17,5$ , und man hat demnach auf 20 Braunstein 17,5 Gewichtstheile Kochsalz zu nehmen. Da nun aber Kochsalz zur Zerlegung sein anderthalbfaches Gewicht concentrirter Schwefelsäure bedarf, so ist die unter solchen Verhältnissen anzuwendende Schwefelsäuremenge =  $26,25 + (17,5 \times 1\frac{1}{2})$  oder  $52\frac{1}{2}$  Gewichtstheile.

Soll zur Ausschliessung des Braunsteins nicht Schwefelsäure, sondern Salzsäure allein benutzt werden, und zwar Salzsäure von 1,18 specifischem Gewichte, so ist die davon nöthige Menge um so viel grösser als oben angegeben, als  $26\frac{1}{4}$  Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure entspricht. 1 MG. concentrirte Schwefelsäure, = 625 Gewichtstheile, ist aber äquivalent 1 MG. wasserleerer Salzsäure = 455, also

$$625 : 455 = 26,25 : 19,11$$

ferner enthält concentrirte Salzsäure von 1,18 specifisches Gewicht 36 Proc. wasserleere Säure, folglich

$$36 : 100 = 19,11 : 53,1$$

Man hat demnach auf 20 Theile Braunstein von der obigen Beschaffenheit zur Ausschliessung 53,1 Gewichtstheile Salzsäure von 1,18 und ausserdem noch zur Chorentwicklung 30 Gewichtstheile, zusammen also 83,1 Gewichtstheile anzuwenden.

#### IV. Organische Analyse.

§ 93. In den Pflanzen- und Thierkörpern werden sehr viele chemische Verbindungen angetroffen, welche entweder von den Pflanzen und Thieren fertig gebildet aus der Aussenwelt aufgenommen werden, oder welche sich erst innerhalb des organisirten Körpers erzeugen. Die ersten von diesen Verbindungen werden anorganische, die letzteren organische Producte genannt. Diese sind sehr zahlreich; ihre Erkennung und Ermittlung macht aber das aus, was hier mit dem Namen organische Analyse bezeichnet ist.

Die organische Analyse ist aber mit viel mehr Schwierigkeiten verknüpft als die anorganische, einer Seits, weil lange noch nicht alle in organisirten Körpern vorkommende organisch-chemischen Zusammensetzungen bekannt sind, so dass fast jede gute ausgeführte Analyse irgend eines noch gar nicht oder nicht hinreichend untersuchten Bestandtheils eines organisirten Körpers zur Entdeckung eines neuen derartigen Stoffes führt, anderseits weil viele organisch-chemische Produkte kaum vollständig und rein aus den complicirten organisirenden Substanzen, von denen sie Bestandtheile sind, abgeschieden werden können, daher auch manche ihren absoluten Eigenschaften nach nur unvollkommen gekannt sind, und andere unter Umständen durch solche Beimengungen so verlarvt werden, dass sie nur sehr schwierig erkannt werden können. Ausserdem besitzen noch viele von diesen Körpern eine so grosse Umwandelbarkeit, dass sie schon durch die ihre Ermittlung und Abscheidung bezweckenden Operationen viel zu wesentliche Veränderungen ihrer ursprünglichen Eigenthümlichkeiten zu erleiden fähig sind, als dass man annehmen könnte, dass das Produkt der Analyse immer mit dem ursprünglichen in dem organisirten Körper vorhanden gewesen identisch sei. Es ist vielmehr unzweifelhaft, dass vielen von den mit eigenthümlichen Namen bezeichneten organischen Produkten nur solche im Zustande mehr oder