

Reagentien.

Die Zahl der von der Pharmacopöe aufgenommenen Reagentien ist sehr beschränkt, sie reicht aber für die Bedürfnisse der chemischen qualitativen Analyse vollkommen aus; es wäre höchstens das Cyankalium noch aufzunehmen, da dieses besonders zur Reduction des Schwefelarsens benützt wird, und durch ein Gemisch von kohlen-saurem Natron und Kohle nur ungenügend zu ersetzen ist.

Bemerkungen
über die
Reinheit der
Reagentien.

Die Pharmacopöe fordert von den Reagentien, dass sie sehr rein sein sollen. Damit wird eine absolute chemische Reinheit nicht angesprochen, wie schon daraus erhellt, dass z. B. das kohlen-saure und phosphorsaure Natron als Reagentien aufgenommen sind, wie sie als Arzneimittel dienen, von diesen wird aber nur gefordert, dass sie von Schwefelsäure und Chlor möglichst frei sein sollen. Durch den Ausdruck „sint purissima“ kann sonach nur angedeutet werden, dass die Reagentien möglichst rein und insbesondere von jenen Verunreinigungen frei sein sollen, welche bei ihrer Anwendung störend wirken. So z. B. dient das phosphorsaure Natron insbesondere zur Entdeckung der Bittererde, eine geringfügige Beimengung von Chlor-natrium oder schwefelsaurem Natron beeinträchtigt die Reaction nicht, weil Chlor und Schwefelsäure mit Magnesia lösliche Verbindungen bildet. Eine Ammoniakflüssigkeit dagegen oder eine Salpetersäure, die chlor-hältig ist, kann zur Auffindung von Chlor in Flüssigkeiten und zur Trennung des Chlorsilbers vom Jodsilber nicht verwendet werden, weil im Reagens bereits jene Substanz (Chlor) enthalten ist, die nachge-wiesen werden soll.

Sind die im Reagentienverzeichniss aufgeführten Substanzen ins-gesamt von der Beschaffenheit, wie sie die Pharmacopöe fordert, so können sie auch unbedenklich als so rein angesehen werden, wie sie

der Zweck der Analyse verlangt. Die grössere Zahl derselben ist ohnehin chemisch rein, die kleinere Zahl enthält geringfügige Verunreinigungen, welche bei ihrer Anwendung nicht störend wirken.

1. Essigsäure vom spec. Gew. 1.040.

Die Essigsäure hat in der qualitativen chemischen Analyse eine beschränkte Anwendung. Man benützt sie zum Ansäuern von Flüssigkeiten, in die man keine Mineralsäure bringen will, ferner zur Unterscheidung des phosphorsauren und kleesauren Kalks, so wie zur Trennung dieser beiden Salze; ersteres ist in Essigsäure löslich, letzteres nicht. Die Prüfung der Essigsäure auf ihre Reinheit ist Bd. I. pag. 30 und pag. 39 angegeben.

2. Concentrirte reine Chlorwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1.120.

Die Salzsäure wird in der analytischen Chemie sehr viel benützt, sie ist geradezu unentbehrlich. Man löst mit derselben alle in Wasser unlöslichen Substanzen, besonders wenn sie mehr das Aussehen eines Salzes als eines Metalls haben, auf. Man prüft mit derselben die zu analysirende Substanz auf die Anwesenheit eines Hyperoxyds (welches beim Erwärmen mit Salzsäure Chlor entwickelt) und vieler Schwefelverbindungen (die Schwefelwasserstoff frei machen). Specielle Anwendung findet die Salzsäure, wenn man Silberoxyd, Quecksilberoxydul oder Bleioxyd in einer Lösung aufsucht, oder die Anwesenheit von freiem Ammoniak in einer Flüssigkeit entdecken will. Mit den genannten Metalloxyden bildet nämlich die Salzsäure unlösliche Niederschläge, bei Gegenwart von freiem Ammoniak entwickeln sich bei Annäherung eines in Salzsäure getauchten Glasstabes weisse dichte Nebel. Flüssigkeiten, welche mit Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelwasserstoffgas geprüft werden sollen, säuert man, wenn sie nicht ohnehin stark sauer reagiren, in der Regel mit Salzsäure an (vergl. unten Schwefelwasserstoffwasser). Die Salzsäure löst nur jene Metalle auf, welche mit Hilfe einer Säure das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zu zersetzen vermögen, z. B. Zink, Eisen etc. Auch die Schwefelverbindungen dieser Metalle nebst einigen anderen,

z. B. Schwefelantimon, werden von der Salzsäure zersetzt. Die Prüfung dieser Säure auf ihre Reinheit ist Bd. I. pag. 75 angegeben.

3. Concentrirte reine Salpetersäure vom spec. Gew. 1.300.

Anwendung als Oxydations- u. Lösungsmittel, Diese Säure wird besonders als Oxydations- und Lösungsmittel für Metalle, Metall-Legierungen und jene Schwefelmetalle benützt, welche in Salzsäure sich nicht lösen. Wo Salpetersäure zur Lösung nicht ausreicht improvisirt man durch Hinzufügen von Salzsäure Königswasser. In der Regel wird die Anwendung von Salpetersäure in jenen Fällen möglichst vermieden, wo mit Schwefelwasserstoff weiter reagirt werden soll. Kann man die Salpetersäure als Lösungsmittel nicht entbehren, so muss wenigstens die überschüssig zugesetzte Säure möglichst durch Erwärmen entfernt werden, bevor man Schwefelwasserstoff zusetzt. Specieell benützt man die Salpetersäure zum Freimachen des Jod aus seinen Verbindungen; für diesen Fall ist eine Salpetersäure, welche Untersalpetersäure enthält, besonders geeignet. Die Prüfung der Salpetersäure auf ihre Reinheit ist Bd. I. pag. 112 angegeben.

zum Freimachen des Jod.

4. Kleesäurelösung.

Die käufliche Kleesäure soll, nachdem sie in heisser Luft getrocknet ist, durch Umkrystallisiren gereinigt werden, um die Spuren von Salpetersäure, welche in derselben meist enthalten sind, zu entfernen. Die Reinheit der Oxalsäure prüft man durch Verflüchtigen einer Probe, die zuvor vollständig ausgetrocknet wurde, es soll kein Salzrückstand bleiben. Zuweilen enthält die Kleesäure Kali oder Kalk, letztere Verunreinigung kann im Reagens nicht geduldet werden, denn die Kleesäure dient vorzüglich zur Entdeckung des Kalkes. Um eine derart verunreinigte Kleesäure zu reinigen, erhitzt man die bei 100° wohl getrocknete Säure am besten in einem Oelbade bei 160° in einem Kölbchen, die Säure sublimirt in feinen Krystallnadeln, sie wird nach dem Absprengen des Kölbchenbodens entfernt; in diesem Zustande enthält sie nur ihr basisches, aber kein Krystallwasser, das erst bei 100° vollkommen entweicht. Die Verunreinigung der Kleesäure mit Salpetersäure entdeckt man durch Auflösen einer Probe in Wasser,

Prüfung auf ihre Reinheit.

Zufügen von einigen Kryställchen von Eisenvitriol und Schwefelsäure, die Eisenvitriolkrystalle färben sich braun und beim Erwärmen entweichen salpetrige Dämpfe (vergl. Bd. I. pag. 112).

Die Kleesäure dient vorzüglich zur Fällung des Kalkes. Anwendung als Reagens auf CaO. Damit die Reaction eintrete, muss aber die etwa vorhandene freie Mineralsäure vorerst neutralisirt werden, denn der Kalk wird bei Anwesenheit von freier Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure u. dgl. nicht durch Kleesäure gefällt. Man pflegt daher häufig kleesaures Ammoniak anstatt der Kleesäure zu benützen. Ein Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak zu der mit Kleesäure versetzten Flüssigkeit leistet dasselbe; man setze aber nicht überschüssiges Ammoniak, sondern nur so viel zu, dass die Lösung noch sauer reagirt.

5. Reine concentrirte Schwefelsäure vom spec. Gew. 1·845.

6. Reine verdünnte Schwefelsäure vom spec. Gew. 1·090.

Die Schwefelsäure, insbesondere die concentrirte, zersetzt Anwendung als Lösungsmittel, zur Abscheidung von schwächeren Säuren, in der Wärme die meisten Substanzen, welche der Einwirkung anderer Säuren widerstehen, sie wird indess zur Auflösung von in Wasser unlöslichen Verbindungen seltener gebraucht; man zieht ihr die Salzsäure vor. Dagegen wird sie im speciellen Falle zum Freimachen der Borsäure aus borsäuren Salzen, zur Reaction auf die Chlorsäure, zur Ausscheidung von Chlor, Brom, Jod, Fluor aus den Verbindungen mit den Metallen, endlich zur Prüfung mancher indifferenten organischer Verbindungen und Pflanzenbasen benützt. Sie dient als Reagens auf organische Verbindungen und der BaO, SrO, CaO und PbO Salze, zur Entdeckung des Baryts, Strontians und des Bleioxydes; zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff aus Schwefeleisen und von Wasserstoff auf Eisen und Zink. Als Reagens auf die alkalischen Erden und Bleioxyd, so wie zur Entwicklung der genannten Gase wird verdünnte, für die übrigen Fälle concentrirte Schwefelsäure gebraucht. Bei der Reaction auf chlorsaure Salze hat man einige Vorsicht nöthig. Wird auf ein chlorsaures Salz, das mit wenig Wasser übergossen auf ClO₃. ist, concentrirte Schwefelsäure gegossen, so färbt sich die Flüssigkeit sogleich braunroth, und hat man so viel Schwefelsäure zugesetzt, dass

die Temperaturerhöhung über 60° steigt, so entstehen Detonationen, die, wenn sie etwas stärker werden, selbst die Proberöhre zersprengen. Chlor und Brom werden durch die Schwefelsäure aus ihren Verbindungen mit den Metallen als Wasserstoffverbindungen bei Gegenwart von Braunstein im elementaren Zustande abgeschieden. Jodmetalle werden unter Freiwerden von Jod zersetzt. Die Prüfung der Schwefelsäure auf ihre Reinheit ist Bd. I. pag. 175 angegeben.

7. Weinsäure.

Von der Weinsäure wird nur im Falle des Bedarfs eine Lösung bereitet, weil diese nach längerem Stehen verdirbt. Man bewahrt daher die Krystalle als Reagens auf. Sie dient zur qualitativen Entdeckung des Kali's in neutral reagirenden Flüssigkeiten. Lösungen, die freie Mineralsäuren oder freie Kleesäure enthalten, lassen die Reaction mit Weinsäure nicht auftreten; man muss für diesen Fall die Lösung zuerst neutralisiren, und zwar wendet man kohlensaures Natron und nicht Ammoniak an, weil aus concentrirteren Flüssigkeiten das Ammoniak ebenfalls durch Weinsäure gefällt wird. Das Natron fällt zwar auch aus sehr concentrirten Lösungen durch Weinsäure nieder, der Niederschlag ist aber sehr dick, voluminös und tritt bei mässiger Verdünnung nicht mehr auf. Es ist Regel so viel Weinsäure der zu prüfenden Flüssigkeit zuzusetzen, dass letztere deutlich sauer reagirt, denn nur das saure weinsaure Kali ist ein schwer lösliches Salz; es verschwindet daher der Niederschlag wieder, wenn man die saure Flüssigkeit gleichgültig ob durch Kali, Natron oder Ammoniak alkalisch macht. Die Weinsäure dient ferner dazu die Fällung gewisser Metalloxyde durch Alkalien zu verhindern. Die Thonerde, das Eisen-, Mangan-, Chrom-, Nickel-, Kobaltoxyd u. s. w. sind es insbesondere, welche bei Gegenwart von Weinsäure durch Kali oder Ammoniak nicht gefällt werden, wogegen durch sie ihre Fällbarkeit durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium nicht gehindert wird. Man benützt dieses Verhalten vorzüglich, wenn aus den phosphorsauren Verbindungen dieser Metalloxyde die Phosphorsäure getrennt und an Magnesia gebunden werden soll. Die Prüfung auf die Reinheit dieser Säure wird in der Bd. I. pag. 186 angegebenen Weise vorgenommen.

Reagens auf
Kali.

Anwendung
als Mittel die
Fällung von
MO zu
verhindern.

8. Reiner Aether vom spec. Gew. 0.730.

Der Aether findet in der qualitativen Analyse beschränkte Lösungsmittel. Anwendung; man benützt ihn vorzüglich zur Isolirung des Brom, wenn man dieses Element durch Chlor aus seinen Verbindungen frei gemacht hat. Der Aether nimmt eine gelbe oder braunrothe Färbung an. Besser als Aether eignet sich aber zu diesem Zwecke Schwefelkohlenstoff oder das Chloroform, beide nehmen das Brom in ähnlicher Weise wie das Jod (vergl. Bd. II. pag. 152) auf, und färben sich rothbraun. Häufiger gebraucht man den Aether bei der Prüfung organischer Verbindungen, zum Auflösen von Fetten, einigen Harzen, ferner zur Trennung mehrerer Pflanzenbasen, so des Chinins (Bd. I. pag. 500) vom Cinchonin, des Morphins (Bd. II. pag. 257) vom Narcotin.

9. Aetzammoniakflüssigkeit vom spec. Gew. 0.960.

Das Ammoniak ist nebst der Salzsäure das am häufigsten gebrauchte Reagens. Es dient zur Neutralisation saurer Lösungen, wenn z. B. mit Schwefelammonium eine Reaction vorzunehmen ist, ferner zur Fällung und Lösung, und respective zur Trennung von Metalloxyden, so z. B. lösen sich Kupfer-, Zink-, Nickel- und Kobaltoxyd im Ammoniak auf. Manganoxydul und Eisenoxydul werden durch Ammoniak aus Lösungen, welche ammoniakalische Salze, insbesondere Salmiak enthalten, nicht gefällt. Die Auflösungen der Salze von Baryt, Strontian und Kalk werden durch reines Ammoniak gar nicht, Magnesiumsalze nur dann gefällt, wenn keine ammoniakalischen Salze in der Flüssigkeit vorhanden sind. Eisenoxyd dagegen, Thonerde, so wie viele andere Metalloxyde werden, wenn nicht gewisse organische Stoffe, Zucker, Weinsäure u. dergl. vorhanden sind, aus ihren Lösungen selbst bei Gegenwart ammoniakalischer Salze niedergeschlagen. Brom- und Chlorsilber werden vom Ammoniak gelöst, Jodsilber bleibt ungelöst, es ist somit eine Trennung dieses letzteren von dem ersteren durch Ammoniak möglich; ebenso kann man Chlorsilber, Chlorblei und Quecksilberchlorür (Calomel) mittelst Ammoniak von einander unterscheiden. Das erste löst sich in Ammoniak, das zweite bleibt weiss; das Calomel wird durch Ammoniak schwarz.

In vielen Fällen beeinträchtigt ein minderer Grad von Reinheit die Anwendung des Ammoniaks als Reagens nicht, dagegen bei der

Trennung von Chlor- und Jodsilber es wesentliche Bedingung ist, dass das Ammoniak chlorfrei sei. Baryt, Strontian und Kalk werden nur von kohlensäurefreiem Ammoniak nicht gefällt, dagegen kohlensäurehaltiges Ammoniak eine Fällung erzeugt.

Verunreinigungen. Das käufliche Ammoniak ist häufig metallhaltig; man erkennt diesen Metallgehalt vorzüglich bei der Darstellung des Schwefelammoniums. Wird nämlich das Ammoniak mit gewaschenem Schwefelwasserstoff gesättigt, so bemerkt man eine bräunliche Färbung der Flüssigkeit und nach längerem ruhigen Stehen einen schwarzen Niederschlag vom ausgeschiedenen Schwefelmetall. Als Reagensflüssigkeit soll ein solches Ammoniak nicht verwendet werden. Das hier am Platze verkäufliche habe ich öfter bei Bereitung des Schwefelammoniums metallhaltig gefunden. Allerdings ist der Metallgehalt so gering, dass er kaum auf eine andere Weise mit gleicher Zuverlässigkeit erkannt werden kann, denn nur die Masse der Flüssigkeit, die in solcher Art geprüft wird, gestattet noch das Auftreten der Reaction. Bei kleineren Mengen, wie man sie in Proberöhrchen gewöhnlich nimmt, entzieht sich die Verunreinigung der Wahrnehmung. Uebrigens darf man nicht übersehen, dass bei Bereitung des Schwefelammoniums leicht Eisen in das Ammoniak aus der Gasentbindungsflasche fortgerissen wird und so gleichfalls ein schwarzes Schwefelmetall in demselben auftreten kann. Ist die Waschflasche nicht zu klein, so kann aber eine solche Verunreinigung nicht stattfinden.

Die Prüfung des Ammoniaks auf seine Reinheit wird nach Bd. I. pag. 273 vorgenommen.

10. Kohlensaure Ammoniaklösung.

Anwendung zur Trennung der MgO von CaO, SrO und BaO. Das kohlensaure Ammoniak benützt man vorzüglich zur Fällung von Baryt, Strontian und Kalklösungen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Magnesia (oder wenn auch diese aufgesucht werden soll), welche durch kohlensaures Ammoniak aus dem Grunde nicht gefällt wird, weil das mit der Säure des Magnesiasalzes gebildete Ammoniaksalz die kohlensaure Magnesia auflöst; man setzt gewöhnlich in diesen Fällen, um die Ausscheidung der Magnesia gewisser zu verhindern, noch Salmiak zur Flüssigkeit, welche mit kohlensaurem Ammoniak auf die Anwesenheit der übrigen alkalischen Erden geprüft werden soll. Das kohlensaure Ammoniak dient ferner zur Trennung des AsS_3 vom SnS_2 und SbS_3 , des Schwefelarsens vom Schwefelzinn und Schwefelantimon,

ersteres löst sich im kohlensauren Ammoniak, dagegen die beiden andern Schwefelverbindungen unlöslich sind. Manche Metalloxyde werden durch kohlensaures Ammoniak gefällt und im überschüssigen Fällungsmittel wieder gelöst, so das Zink-, Nickel-, Kobalt-, Kupfer-, ^{des CuO, AgO, ZnO, NiO und CoO.} Silberoxyd. Man benützt vorzüglich dieses Verhalten zur Unterscheidung und Trennung des Zinks und Kupfers von Cadmium, dessen Lösungen durch kohlensaures Ammoniak bleibend gefällt werden.

Die Reinheit des kohlensauren Ammoniaks erkennt man auf die Bd. I. pag. 290 angegebene Art.

11. Gereinigte Salmiaklösung.

Der Salmiak wird in der qualitativen Analyse öfter gebraucht, um die Fällung einiger Metalloxyde durch Ammoniak (siehe oben) zu verhindern. Insbesondere setzt man Salmiak jenen Flüssigkeiten bei, aus welchen Kalk, Baryt und Strontian durch kohlensaures Ammoniak abgeschieden und so von der Magnesia getrennt werden sollen. Man benützt ferner den Salmiak zur Fällung der Thonerde aus ihrer ^{Als Reagens auf Al₂O₃.} alkalischen Lösung. Der Process, der hierbei stattfindet, besteht darin, dass sich das Chlor des Salmiaks mit dem Kalium oder Natrium vereinigt, dessen Sauerstoff ein Aequivalent Wasserstoff des Ammoniums zu Wasser oxydirt und so Ammoniak frei macht, in dem die Thonerde unlöslich ist. Die Salmiaklösung wird auch als Reagens auf Platin, mit dem es einen citronengelben Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid bildet, benützt.

Die Reinheit des Salmiaks erkennt man auf die Bd. I. pag. 294 angeführte Weise.

12. Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium. (Hydrothionammoniak.)

Das Schwefelammonium bereitet man durch Sättigung der ^{Darstellung.} Ammoniakflüssigkeit mit gewaschenem Schwefelwasserstoffgas. Das hierzu verwendete Ammoniak wird gewöhnlich mit seinem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Das Einleiten des Gases setzt man so lange fort, als noch Bittersalzlösung getrübt wird, d. h. bis alles Ammoniak in Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium verwandelt ist, dieses wirkt auf Magnesiaalösungen nicht fällend, wohl aber freies Ammoniak,

die erreichte Sättigung erkennt man somit daran, dass Magnesia nicht mehr aus den Lösungen ihrer Salze gefällt wird. Das Schwefelwasserstoffgas darf nicht direct in die Ammoniakflüssigkeit eingeleitet werden, weil bei der tumultuarischen Entwicklung des Gases sehr leicht Schwefeleisen mit übergerissen werden kann, das sich dann im Schwefelammonium als schwarzer Niederschlag abscheidet. Man muss eine Waschflasche einschalten, und diese darf nicht von zu kleinen Dimensionen gewählt werden, weil sonst das Waschwasser in die Gasentbindungsröhre geschleudert wird. Ein mehr hohes Gefäss ist einem breiten niederen vorzuziehen, am besten eignet sich ein langhalsiger Kolben als Waschflasche. Denkt man sich das Absorptionsgefäss unter Umständen in Fig. 24 durch eine Flasche ersetzt, so hat man einen Schwefelwasserstoff-Apparat, wie man sich denselben schnell und leicht zweckmässig zusammenstellen kann. Die Trichterröhre *b* reicht, wie die

Fig. 24.

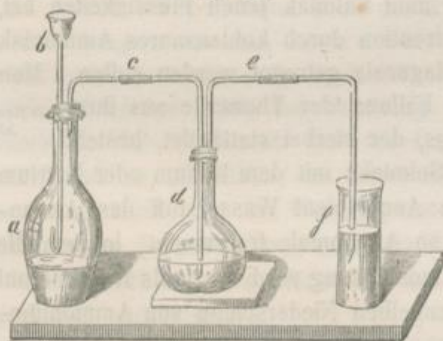


Abbildung zeigt, nicht bis an den Boden der Flasche, taucht nicht einmal in die Flüssigkeit ein, dagegen ist das Ende U-förmig aufgebogen. Der aufgebogene Schenkel darf nicht zu kurz sein, man zieht ihn in eine feinere Spitze aus. Dadurch wird ein vollkommener Verschluss des Apparates besser erreicht, als wenn man die Trichterröhre in die Flüssigkeit eintauchen lässt, denn in diesem Falle entweicht fort und fort Gas durch die Trichterröhre, wie man sich bei aufmerksamer Beobachtung leicht überzeugen kann. Die umgebogene Röhre verhält sich ganz wie eine Welter'sche Trichterröhre, und unterscheidet sich von dieser nur durch grössere Einfachheit und Billigkeit. Die Absperung bewirkt man durch concentrirte Schwefelsäure, welche vermöge ihres grösseren specifischen Gewichtes nahezu einer doppelt so hohen Wassersäule das Gleichgewicht halten kann. Ist der aufgebogene Schenkel $1\frac{1}{2}$ Zoll lang, so kann die Schwefelsäure einer $5\frac{1}{2}$ Zoll hohen Wassersäule im Absorptionsgefässe das Gleichgewicht halten. Ist die Oeffnung des Schenkels in eine feinere Spitze ausgezogen, so macht sich dabei auch der Widerstand geltend, den ein Capillarröhrchen dem Austritt einer Flüssigkeit entgegensetzt, und es kann in

solcher Weise einer mehr als 6 Zoll hohen Wassersäule das Gegengewicht erhalten werden. Einen weiteren Vortheil bietet diese Einrichtung dadurch, dass man die gleichförmige Entwicklung des Gasstromes besser beobachten und regeln kann, als bei einer geraden Trichterröhre, und dass, wenn der Druck im Innern des Apparates und im Absorptionsgefäße geringer wird, durch Abfließen einiger Tropfen Schwefelsäure die Gasentbindung sogleich wieder lebhafter erfolgt. Der einzige Uebelstand, der dieser Einrichtung anklebt, besteht darin, dass man die Trichterröhre nicht beliebig aus dem Pfropfe ziehen kann. Die gegenwärtig erzeugten Kautschukpfropfe von conischer Form gestatten dagegen eine vielseitigere Verwendung, indem sie sich in die Mündungen der Flaschen und Kolben von nicht sehr verschiedenen Dimensionen sehr leicht luftdicht anpassen lassen. Um das Entweichen des Gases durch die Trichterröhre zu verhindern, empfiehlt auch Otto in seiner neuen Ausgabe von „Graham's Chemie“ das Ende der Röhre etwas aufzubiegen; er lässt aber das aufgebogene Ende in die Flüssigkeit tauchen.

Die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Ammoniakflüssigkeit Eigenschaften. ist frisch bereitet farblos oder nur schwach gelblich gefärbt, nach längerem Stehen in lufthältigen Flaschen nimmt sie eine stets tiefere gelbe Farbe an, indem der Schwefelwasserstoff vom Sauerstoff der Luft unter Ausscheidung von Schwefel zu Wasser oxydirt wird. Der frei gewordene Schwefel löst sich im noch unzersetzten Schwefelammonium auf, und bildet eine höhere Schwefelungsstufe. Nach und nach erstreckt sich aber der oxydirende Einfluss der Luft auf das Schwefelammonium, es oxydirt ein Atom Wasserstoff des Ammoniums unter Freiwerden von Ammoniak zu Wasser. Das freie Ammoniak kann sich mit dem vom zersetzten Schwefelammonium abgeschiedenen Schwefel weder verbinden, noch denselben lösen, man bemerkt daher unter allmählichem Erbleichen der Flüssigkeit einen Schwefelniederschlag, der bei stetigem Zutritt der Luft immer reichlicher wird, bis endlich alles Schwefelammonium zersetzt, die Flüssigkeit farblos ist und nur mehr aus Ammoniak und Wasser (nebst etwas unterschwelligsaurem Ammoniak) besteht. Gelbes Schwefelammonium kann noch ganz gut als Reagens benützt werden, ja in manchen Fällen ist es dem frisch bereiteten vorzuziehen. Farblos gewordenes dagegen, welches bereits Schwefel als Niederschlag abgeschieden hat, ist unbrauchbar.

Man gebraucht das Schwefelammonium zur Trennung von Anwendung zur Trennung von Metallen. Schwefelantimon, Schwefelzinn, Schwefelarsen,

so wie die Schwefelverbindungen des Goldes und Platins lösen sich in Schwefelammonium (besonders in gelbem) auf, und können solcher Weise von den übrigen Schwefelmetallen getrennt werden. Das Schwefelammonium dient ferner zur Fällung jener Metalle, deren Schwefelverbindungen in Säuren löslich sind, d. h. zur Fällung jener Metalle, die nicht aus sauern, sondern nur aus neutralen und alkalischen Flüssigkeiten als Schwefelmetalle gefällt werden, zu ihnen zählen das Eisen, Mangan, Zink, Nickel, Kobalt, endlich zur Abscheidung des Chromoxydes und der Thonerde, welche aus ihren Salzen nicht als Schwefelmetalle, sondern als Oxyde durch Schwefelammonium niedergeschlagen werden. Schwefelammonium fällt auch jene Salze der alkalischen Erden, die nicht in Wasser und ammoniakalischen Salzlösungen, sondern nur in Säuren löslich sind, z. B. die phosphorsauren Verbindungen des Kalks, Baryts, Strontians, der Thonerde u. s. w., ebenso die kleesauren Salze dieser Basen. Die fällende Wirkung des Schwefelammoniums auf diese Verbindungen erklärt sich damit, dass das Schwefelammonium unter Aufnahme der Elemente des Wassers sich sowohl mit der freien, als auch mit der in diesen Verbindungen vorhandenen Säure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in ein entsprechendes Ammoniumoxydsalz umsetzt.

Cautelen bei seiner Anwendung. Schwefelammonium soll nie sauer reagirenden Flüssigkeiten zugesetzt werden, weil die freie Säure dasselbe zersetzt und aus gelbem Schwefelammonium Schwefel ausscheidet, der dem nach weiterem Zusatz des Reagens entstandenen Niederschlag sich beimengt, dessen Färbung modificirt und so leicht eine falsche Beurtheilung veranlasst. Man sättigt stets die sauer reagirende Flüssigkeit zuvor mit Ammoniak, und setzt erst dann Schwefelammonium zu. Entsteht schon bei Zusatz von Ammoniak ein Niederschlag, so hat das nichts zu sagen, denn entweder würde derselbe auch durch das Schwefelammonium hervorgebracht werden, oder er wird durch letzteres Reagens so verändert, dass derselbe nur als vom Schwefelammonium bedingt angesehen werden kann. Enthält z. B. eine mit Schwefelammonium zu prüfende, sauer reagirende Flüssigkeit phosphorsauren Kalk und Eisenoxyd, so entsteht schon beim Neutralisiren mit Ammoniak ein Niederschlag, der aus den beiden genannten Verbindungen besteht; aber würde Schwefelammonium allein in hinreichender Menge zugesetzt, so entstünde, sobald alle freie Säure durch das Ammoniak des Schwefelammoniums neutralisirt ist, dieselbe Fällung, nur würde statt Eisenoxydhydrat Schwefeleisen niedergeschlagen, aber auch das durch Ammoniak gefällte Eisenoxydhydrat verwandelt sich

mit Schwefelammonium in Berührung in Schwefeleisen, so dass der in der schwefelammoniumhaltigen Flüssigkeit vorhandene Niederschlag stets als von diesem Reagens bedingt angesehen werden kann, wenn gleich schon durch das zugesetzte Ammoniak eine Fällung bewirkt wurde.

Die Reaction des Schwefelwasserstoff-Schwefelammoniums $\text{NH}_4\text{S} + \text{HS}$ auf neutrale Metallsalze besteht darin, dass die Säure des letztern und der Sauerstoff des Metalloxydes zum Ammonium treten und ein Ammoniumoxydsalz bilden, wogegen der Schwefel des Schwefelammoniums sich mit dem Metalle zu einem der Sauerstoffverbindung entsprechenden Schwefelmetalle vereinigt. Der Schwefelwasserstoff des Schwefelammoniums wird in Freiheit gesetzt, denn ein Schwefelmetall kann er nicht bilden, da die aus dem Metalloxyde abgeschiedene Säure dasselbe wieder zersetzen würde, ist dagegen die Flüssigkeit alkalisch, so wirkt auch der Schwefelwasserstoff fällend, indem die aus dem Metallsalze frei werdende Säure vom freien Alkali neutralisirt werden kann. Metalloxyde (im frisch gefällten Zustande) bilden mit Schwefelammonium in Berührung Wasser, Ammoniak und Schwefelmetall.

Das Schwefelammonium soll jenen Grad von Reinheit besitzen, dass es klar ist, sich beim Erhitzen ohne einen Rückstand verflüchtigt, und keinen ausgeschiedenen Schwefel enthält. Ist man viel mit qualitativen Reactionen beschäftigt, so thut man gut, sich stets neben jüngerem bereitetem Schwefelammonium auch älteres vorrätig zu halten, dieses zur Trennung von Schwefelmetallen, jenes zur Fällung zu verwenden.

13. Kalkwasser.

Das Kalkwasser dient zur Entdeckung der freien Kohlensäure, dann zur Unterscheidung mehrerer nicht flüchtiger organischer Säuren, insbesondere der Wein-, Trauben-, Citronen- und Aepfelsäure. Zu letzterem Zwecke, so wie zur Gruppierung der organischen Säuren nach ihrem Verhalten zu Kalk wird eine Lösung von Chlorcalcium dem Kalkwasser vorgezogen. (Vergl. Bd. I. pag. 55 und 193.) Dieses wird daher vorzüglich nur zur Entdeckung der freien Kohlensäure benützt, und auf CO_2 . Um hierbei sichere Reactionen zu erhalten, muss die Probeflüssigkeit zu einer grösseren Partie Kalkwasser gegossen werden, denn ist die im Kalkwasser enthaltene Menge Kalk unzureichend die Kohlensäure zu sättigen, so bildet sich saurer kohlensaurer Kalk, der in der Flüssigkeit gelöst bleibt (vgl. Bd. I. pag. 343). Aetzbarytlösung wird wohl

auch zur Entdeckung der freien Kohlensäure benützt, aber sie kann nur in Flüssigkeiten angewendet werden, die keine schwefelsauren Salze enthalten, wogegen die Anwendbarkeit des Kalkwassers durch die Anwesenheit schwefelsaurer Verbindungen nicht beeinträchtigt wird. Ueber die gute Beschaffenheit des Kalkwassers vergl. Bd. I. pag. 329.

14. Chlorwasser.

Das Chlorwasser hat beschränkte Anwendung; man benützt es zur Trennung des Brom oder Jod aus ihren Verbindungen, ferner als Oxydationsmittel, um die niederen Sauerstoffverbindungen in die höheren, z. B. Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln. Die Güte des Chlorwassers erkennt man nach Bd. I. pag. 338.

15. Schwefelwasserstoffwasser.

Bereitung. Zur Bereitung des Schwefelwasserstoffwassers muss ausgekochtes destillirtes Wasser verwendet werden, weil lufthältiges Wasser den absorbirten Schwefelwasserstoff bald oxydirt, und so das Reagens unwirksam macht. Um mit Schwefelwasserstoff das Wasser möglichst zu sättigen, leitet man das Gas in die etwa zu zwei Drittel mit kaltem Wasser gefüllte Flasche längere Zeit, verschliesst dann die Flasche und schüttelt tüchtig durch. Tritt beim Lüften des Stopfens Luft in die Flasche, was man am besten an den vielen kleinen Luftblasen wahrnimmt, die sich um den gelockerten Stopfen bilden, so muss neuerdings Schwefelwasserstoff eingeleitet werden. Hat man beim Schütteln den Hals der Flasche bloss mit dem Daumen verschlossen, so empfindet man beim Lüften der Flasche einen Widerstand, wenn das im leeren Raume der Flasche enthaltene Gas vom Wasser aufgenommen wurde, weil der stärkere äussere Luftdruck in diesem Falle den aufliegenden Daumen in die Oeffnung der Flasche presst. Das mit Schwefelwasserstoffgas gesättigte Wasser muss in kleineren, sehr gut verschlossenen und ganz vollgefüllten Gefässen vorrätzig gehalten werden, weil in lufthältigen Flaschen dasselbe bald verdirbt. Die Bereitung des Schwefelwasserstoffwassers kann mit demselben Apparate vorgenommen werden, der zur Darstellung des Schwefelammoniums dient. Sehr häufig wendet man statt des Schwefelwasserstoffwassers das Schwefelwasserstoffgas

an, welches man in die Probeflüssigkeit leitet; es wird dadurch die übermässige Verdünnung vermieden, welche die Anwendung von grösseren Mengen von Schwefelwasserstoffwasser zur Folge hat. Um zu jeder Zeit die Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas in den Gang bringen und je nach Bedarf sogleich wieder unterbrechen zu können, sind verschiedene Apparate construirt worden. Unter denselben mögen Apparate: der von Kipp in Delft modificirte Geissler'sche Apparat, ferner Mohr's Apparat und der Apparat von Fresenius Erwähnung finden. Der Kipp'sche Apparat hat ganz die Form der früher fast allgemein von Kipp, im Gebrauche gewesenen Gay-Lussac'schen Hydrogenzündmaschinen. Er besteht aus einem zu zwei Kugeln aufgeblasenen flaschenförmigen Gefässe, welches an der oberen Kugel zwei Tubulaturen hat; die eine Tubulatur nimmt eine zu einer grösseren Kugel aufgeblasene Trichterröhre von starkem Glase auf, deren Hals bis nahe an den Boden des Gefässes reicht; die andere Tubulatur ist für die Aufnahme eines Gasentbindungsrohres, das sich mittelst eines Hahnes schliessen lässt, bestimmt, durch sie trägt man die Stücke von Schwefeleisen in die obere Kugel ein und sorgt dafür, dass diese Stücke so gross seien, dass sie nicht durch den von der Trichterröhre gelassenen kleinen Zwischenraum in die untere Kugel fallen können. Beim Gebrauche befestigt man an das Gasentbindungsrohr eine Kautschukröhre, welche an dem freien Ende eine Glasröhre enthält, die man so lange wählt, dass der Kautschuk nicht in die mit Schwefelwasserstoff zu sättigende Flüssigkeit eintauchen kann. Hierauf giesst man bei geöffnetem Hahne durch die Trichterröhre so viel verdünnte Schwefelsäure, dass die untere Kugel sowohl als das in der oberen Kugel befindliche Schwefeleisen davon bedeckt ist. Will man die hierauf eintretende Gasentbindung unterbrechen, so wird der Hahn geschlossen, das in der oberen Kugel angesammelte Schwefelwasserstoffgas drückt, da es keinen Ausweg hat, die Schwefelsäure in die untere Kugel und von da durch die Trichterröhre in die Kugel der letztern, sobald die an dem Schwefeleisen haftende Säure neutralisirt ist, hört die Entwicklung des Schwefelwasserstoffgases auf, und tritt erst dann wieder ein, wenn durch Oeffnung des Hahnes die Flüssigkeit wieder in die obere Kugel des Entwicklungsgefässes treten kann.

Mohr's Apparat ist nach dem Principe der gegenwärtig von Mohr, üblichen Döbereiner'schen Hydrogenzündmaschinen construirt, nur viel einfacher; er benützt ihn, um stets gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser im Vorrath zu haben. Er besteht aus einer gewöhnlichen

langhalsigen Flasche, deren Boden abgesprengt ist, und die in ein weiteres Gefäss, welches wie bei den gewöhnlichen Zündmaschinen verdünnte Schwefelsäure enthält, taucht; eine in dem weiteren Theile der Flasche befestigte Platte von Glas oder Blei nimmt die Stücke zerschlagenes Schwefeleisen auf. Diese Platte darf nicht so enge anschliessen, dass die im weiteren Gefässe enthaltene Schwefelsäure verhindert wäre, zum Schwefeleisen zu gelangen. In dem Hals der Flasche ist ein Pfropf befestigt, der den einen Schenkel eines zweiseitenklüchten Verbindungsrohres enthält, der andere Schenkel ist durch einen doppelt durchbohrten Pfropf in eine zweite Flasche eingefügt, die zum grösseren Theile mit destillirtem Wasser gefüllt ist. Durch die zweite Oeffnung des Pfropfes geht eine Heberöhre von zwei gleichlangen Schenkeln, der eine Schenkel reicht bis an den Boden der Flasche, der äussere ist am Ende mit einem Kautschukröhrchen verbunden, am freien Ende des Kautschukröhrchens ist ein kurzes Glasröhrchen angepasst. Das Kautschukröhrchen ist mittelst einer federnden Klemme (Quetschhahn) zu schliessen und zu öffnen. Wird die Klemme gelockert und der Pfropf der Flasche mit dem abgesprengten Boden für einen Moment gelüftet, dann sogleich fest gedrückt, so stellt sich in Folge des ungehinderten Luftaustrittes in dem Gasentbindungsgefässe die Schwefelsäure ins Niveau mit dem äusseren Gefässe, dadurch wird das Schwefeleisen benetzt, die Entwicklung des Schwefelwasserstoffgases beginnt und dauert so lange, als das Wasser im zweiten Gefässe dasselbe absorbirt. Wird die Absorption schwächer, so füllt sich in Folge des stärkeren Druckes, den das entwickelte Gas ausübt, einerseits die Heberöhre mit Flüssigkeit, andererseits erhebt sich in dem Gasentbindungsapparat das Niveau der Schwefelsäure im äusseren Gefässe, legt man in diesem Momente die Klemme an das Kautschukröhrchen an, so drängt das entwickelte Gas die Schwefelsäure gänzlich aus der Flasche mit abgesprengtem Boden und die Gasentwicklung hört auf, indem das Schwefeleisen ausser Berührung mit der Schwefelsäure gekommen ist. Benöthigt man Schwefelwasserstoffwasser, so lüftet man die Klemme an der Heberöhre so lange, bis die nöthige Wassermenge abgeflossen ist.

von Fresenius. Fresenius' Apparat ist vorzüglich für chemische Laboratorien, wo viel und häufig Schwefelwasserstoff benöthigt wird, anwendbar. Fig. 25 gibt eine Ansicht, Fig. 26 den Durchschnitt desselben. Er besteht aus zwei Gefässen *a* und *b*. Das untere Gefäss *b* enthält oben in der Mitte einen halsartigen, mit einem Schraubendeckel verschliessbaren Ansatz *c*, durch welchen grobe Stücke von Schwefeleisen eingetragen werden können, ferner den Siebboden *o* (Fig. 26), auf

welchem das Schwefeleisen zu liegen kömmt, das mittelst Verschraubung schliessbare Abflussrohr *d*, durch welches die gebildete Eisen-
 vitriollösung entleert werden kann, die vom Boden des Gefässes *a* ab-
 gehende, und bis an den vertieften Boden des Gefässes *b* reichende,
 gerade Röhre *f*, endlich das Gasentbindungsrohr *g*, das bei *h* mit einem

Fig. 25.

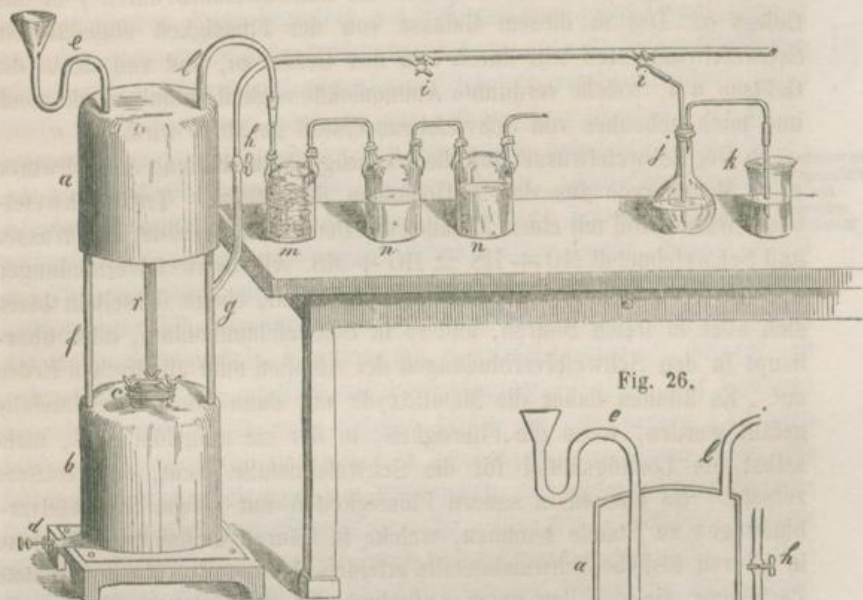
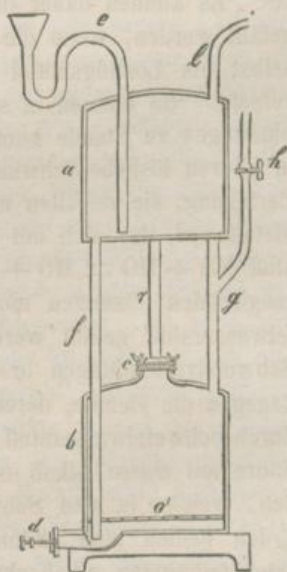


Fig. 26.



Hahne verschliessbar ist, und nachdem es bis zum oberen Gefässe senkrecht aufsteigt, eine horizontale Richtung annimmt und an den Punkten *i* sich in mit Hähnen verschliessbare Seitenröhren verzweigt, die das entwickelte Gas durch die Waschflasche *j* in die mit Schwefelwasserstoff zu sättigende Flüssigkeit des Gefässes *k* leiten. Die Röhren *g* und *f* dienen, so wie die Säule *r* zugleich als Stütze für das Gefäss *a*. Dieses enthält die Trichteröhre *e* und das gekrümmte Gasentbindungsrohr *l*, welches das in das obere Gefäss gelangende Gas durch die Waschflasche *m* in die

Woulf'schen Flaschen *n n* leitet. Beim Gebrauche öffnet man den Hahn *h*, und trägt dann durch die Trichterröhre *e* verdünnte Schwefelsäure ein; diese gelangt durch die Röhre *f* in das untere Gefäß *b* und in Berührung mit dem Schwefeleisen, woraus sie Schwefelwasserstoff entwickelt, das durch *g* entweicht. Will man die Gasentwicklung unterbrechen, so schliesst man den Hahn *h*, das hierauf im unteren Gefäße *b* angesammelte Gas drückt die Schwefelsäure durch *f* in das Gefäß *a*. Der in diesem Gefäße von der Flüssigkeit abgedunstete Schwefelwasserstoff tritt durch *l* in das Gefäß *m*, und von da in die Gefäße *n n*, welche verdünnte Ammoniakflüssigkeit enthalten, die nach und nach nebenher von Schwefelwasserstoff gesättigt wird.

Anwendung als Fällungsmittel für die schweren Metalloxyde. Der Schwefelwasserstoff dient vorzüglich zur Fällung der schweren Metalloxyde aus den Auflösungen ihrer Salze. Trifft Schwefelwasserstoff mit einem Metalloxyde zusammen, so bildet sich Wasser und Schwefelmetall $MO + HS = HO + MS$. Alle Schwefelverbindungen der schweren Metalle sind in Wasser unlöslich; einige derselben lösen sich aber in freien Säuren, andere in Schwefelammonium, oder überhaupt in den Schwefelverbindungen der Alkalien oder alkalischen Erden auf. Es können daher die Metalloxyde nur dann als Schwefelmetalle gefällt werden, wenn die Flüssigkeit, in der sie aufgelöst sind, nicht selbst als Lösungsmittel für die Schwefelmetalle dient, oder letztere zersetzt. So können in sauern Flüssigkeiten nur solche Schwefelverbindungen zu Stande kommen, welche in Säuren unlöslich sind, denn in Säuren lösliche Schwefelmetalle erleiden eine gerade entgegengesetzte Zerlegung; sie zerfallen unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Metalloxyd, das sich mit der Säure vereinigt, und in Schwefelwasserstoff $MS + HO = MO + HS$. Man begreift hieraus, dass aus sauer reagirenden Lösungen nicht alle schweren Metalloxyde durch Schwefelwasserstoff gefällt werden können, sondern nur diejenigen, deren Schwefelverbindungen in der vorhandenen Säure unlöslich sind, dass dagegen die Metalle, deren Schwefelverbindungen in Säuren löslich sind, durch Schwefelwasserstoff gefällt werden können, wenn zuvor die freie Säure mit einem Alkali neutralisirt wird. Schwefelverbindungen endlich, welche in den Schwefelungsstufen der Alkalien und alkalischen Erden löslich sind, können allerdings aus sauern, nicht aber aus schwefelhaltigen alkalischen Lösungen niedergeschlagen werden; man kann im Gegentheile durch Schwefelkalium, durch Schwefelammonium und dergl. von den aus sauern Flüssigkeiten durch Schwefelwasserstoff gefällten Schwefelmetallen jene lösen und solcher Art trennen, welche

in Schwefelalkalien löslich sind. Auf dieses Verhalten zu Schwefelwasserstoff stützt sich der systematische Gang, den man bei der qualitativen chemischen Analyse zu nehmen hat. Man fällt zuerst aus der mit Salzsäure angesäuerten Probestlüssigkeit die Metalloxyde, deren Schwefelverbindungen in Säuren unlöslich sind, zu ihnen zählen das Kupfer, das Blei, das Quecksilber, das Wismuth (Cadmium und Silber), ferner das Gold, Platin, Antimon, Zinn und Arsen; man trennt die fünf letztangeführten durch Digeriren mit Schwefelammonium (vergl. dieses) von den ersteren, welche weder in Säuren, noch in Schwefelalkalien löslich sind. Die von den sämtlichen Schwefelmetallen abfiltrirte salzsaure Flüssigkeit kann noch die aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff nicht fällbaren schweren Metalloxyde nebst den durch Schwefelwasserstoff überhaupt nicht fällbaren Erden, alkalischen Erden und Alkalien enthalten. Die schweren Metalloxyde lassen sich aus der neutralen Flüssigkeit durch Schwefelammonium (siehe dieses) nebst der Thonerde fällen, die alkalischen Erden aber von den Alkalien durch kohlen-saures Alkali trennen, so dass sich sämtliche Metalloxyde durch die aufeinanderfolgende Reaction mit Schwefelwasserstoff, hierauf mit Schwefelammonium, endlich mit kohlen-saurem Alkali in vier Gruppen scheiden lassen. Die erste Gruppe bildet die aus sauren Lösungen fällbaren Metalloxyde, sie zerfällt in zwei Abtheilungen; zur einen gehören die in Schwefelammonium unlöslichen, zur andern die in Schwefelammonium löslichen Schwefelmetalle. Die zweite Gruppe umfasst die aus alkalischen Lösungen durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalloxyde und die Thonerde; die dritte Gruppe bilden die durch kohlen-saures Alkali fällbaren alkalischen Erden; die vierte Gruppe endlich enthält die durch keines der vorgenannten Reagentien fällbaren Alkalien.

Das Schwefelwasserstoffgas erleidet durch manche Säuren Cautelen bei seiner Anwendung. und auch durch einige Metalloxyde eine Zersetzung. So wird Eisenoxyd zu Eisenoxydul reducirt, nebstbei die Flüssigkeit durch ausgeschiedenen Schwefel schwach milchig getrübt. Stärker oxydirend wirkende Säuren, wie Salpetersäure, Chlorsäure, Chromsäure, ferner freies Chlor und schweflige Säure zersetzen den Schwefelwasserstoff, und lassen daher dessen Reactionen auf die Metalle nicht aufkommen. Man kann daher in Flüssigkeiten, welche diese Verbindungen enthalten, mit Schwefelwasserstoff erst dann reagiren, wenn diese Säuren auf irgend eine Weise zersetzt oder entfernt werden. Freies Chlor und schweflige Säure werden beim Erwärmen für sich, Chlorsäure nach Zusatz von Salzsäure, Salpetersäure durch stärkeres Eindampfen, be-

sonders unter Zusatz von Salzsäure beseitigt. Die Chromsäure wird durch Schwefelwasserstoff zu Chromoxyd reducirt, das in der sauren Flüssigkeit gelöst bleibt; auf andere Weise lässt sich dieselbe nicht gut entfernen. Man könnte statt durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff die Chromsäure auch durch Alcohol reduciren, den man der erwärmten salzsauren Lösung zusetzt, dabei entwickelt sich Chloräther. Es ist ferner Regel, das Schwefelwasserstoffgas nicht in zu concentrirte Lösungen zu leiten, da in solchen eine allmähliche Zersetzung der gefällten Schwefelmetalle eintritt, und deshalb nie die Fällung vollständig erreicht wird; diess gilt besonders bei Gegenwart salpetersaurer Salze, wo, wenn die Lösung nicht stark verdünnt ist, selbst nach tagelangem Einleiten von Schwefelwasserstoff die Fällung nicht vollständig vor sich geht. Die Schwefelmetalle dürfen nicht zu lange im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt sein, da sie leicht oxydirt werden. Man wäscht aus eben diesem Grunde die auf einem Filter gesammelten Schwefelmetalle mit Schwefelwasserstoff-, oder bei der zweiten Gruppe mit Schwefelammonium-hältigem Wasser. Flüssigkeiten, die nur sehr geringe Spuren von fällbaren Metalloxyden enthalten, scheiden beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas oder nach Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser nicht augenblicklich, sondern oft erst nach stundenlangem Stehen einen Niederschlag ab. Man muss daher, besonders wenn auf die Gegenwart von Arsen gesucht wird, die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung längere Zeit wohl bedeckt und vor dem Luftzutritt geschützt an einen mässig warmen Ort hinstellen. Nach 12—24 Stunden bemerkt man dann am Boden des Gefässes Flocken des angesammelten Schwefelmetalls. Bei der Reaction mit Schwefelwasserstoffwasser genügen nicht einige Tropfen, man muss stets das Mehrfache des Volumens der Probenflüssigkeit zusetzen, um deutliche Reactionen zu erhalten.

Prüfung auf
seine Güte.

Die Güte des Schwefelwasserstoffwassers prüft man am besten mittelst einer Eisenchloridlösung, es muss auf Zusatz derselben vom ausgeschiedenen Schwefel stark milchig getrübt werden. Ausserdem darf es keine fixen Bestandtheile enthalten, es muss sich eine Probe ohne Rückstand verdampfen lassen.

16. Auflösung des geschmolzenen salpetersauren Silberoxydes.

Die Lösung des salpetersauren Silberoxydes wird nicht aus dem krystallisirten Salze, sondern aus dem Höllensteine aus dem Grunde bereitet, damit dieselbe keine freie Säure enthalte. Man benützt diese Lösung zur Fällung des Chlor, Brom und Jod aus ihren Verbindungen, ferner zur Entdeckung des Cyan, zur Unterscheidung der arsenigen und Arsensäure, zum Nachweis der Phosphorsäure, endlich zur Erkennung mehrerer organischer Säuren, der Ameisensäure, und zur Entdeckung von Aldehyd in der Essigsäure, im Chlor und Salpeteräther u. dgl. Mit Chlor, Brom, Jod und Cyan bildet das Silber in Wasser und in Säuren unlösliche Verbindungen; das Cyansilber löst sich in kochender concentrirter Salpetersäure, ferner in Ammoniak, in welchem auch das Chlor- und Bromsilber löslich sind, während das Jodsilber so viel wie unlöslich in Ammoniak ist, man kann daher mit salpetersaurer Silberlösung auch das Jod von Chlor und Brom trennen. Flüssigkeiten, welche Schwefelsäure enthalten, müssen, wenn sie auf einen Chlorgehalt u. dgl. zu prüfen sind, stark mit Wasser verdünnt werden, weil sonst schwer lösliches schwefelsaures Silberoxyd gefällt würde. Die arsenige Säure und die Phosphorsäure geben mit salpetersaurer Silberlösung in vollkommen neutralen Lösungen einen eigelben, in freien Säuren und in Ammoniak sehr leicht löslichen Niederschlag; die Arsensäure dagegen erzeugt eine rothbraune Fällung, und kann dadurch leicht von jenen unterschieden werden. Das arsensaure Silberoxyd ist auch in schwach sauren Flüssigkeiten nicht vollständig löslich; man kann mit freier Arsensäure in salpetersaurer Silberlösung eine Fällung erzeugen, mit arseniger Säure dagegen erst dann, wenn die Flüssigkeit mit einem Tropfen Ammoniak neutralisirt wurde. Ameisensäure reducirt das Silberoxyd zu metallischem Silber, während sie selbst in Wasser und Kohlensäure oxydirt wird. Der Aldehyd reducirt gleichfalls das Silberoxyd, besonders wenn so viel Ammoniak zur Lösung gefügt wird, dass die Flüssigkeit eine schwach alkalische Reaction erlangt; aber die Art, wie die Reduction erfolgt, ist ganz anders. Ameisensäure scheidet unter Gasentwicklung ein schwarzes Pulver von metallischem Silber aus, der Aldehyd dagegen veranlasst die Bildung eines glänzenden Metallspiegels, der sich an der Proberöhre anlegt, ohne dass gleichzeitig eine Gasentwicklung auftritt.

Reagens auf Cl,
Br, J, Cy und
organische Ver-
bindungen.

Die Prüfung des salpetersauren Silberoxydes auf seine Reinheit ist Bd. I. pag. 373 angegeben.

17. Salpetersaure Barytlösung.

Für die Darstellung dieses Reagens gibt die Pharmacopöe ein besonderes Recept. Salpetersaurer Baryt ist aber aus dem Handel ebenso leicht wie Chlorbaryum zu beziehen, und durch Umkrystallisiren sehr leicht rein zu erhalten. Der salpetersaure Baryt fordert bei gewöhnlicher Temperatur 8 Theile, in der Siedhitze 3 Theile Wasser zur Lösung; die Krystallisation erfolgt daher aus einer kochend heiss gesättigten Lösung sehr leicht und die allfällige Beimengung von Chlorbaryum ist damit beseitigt, da dieses viel leichter löslich ist und darum in der Mutterlauge bleibt. Der salpetersaure Baryt hat als Reagens eine beschränkte Anwendung, er ist nur nöthig, wenn in Flüssigkeiten, welche Blei, Silber oder Quecksilberoxydul enthalten, nach durch Baryt fällbaren Säuren (Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borsäure) gesucht werden soll, oder wenn man überhaupt kein Chlormetall in die Flüssigkeit bringen will. Würde man in solche Lösungen Chlorbaryum geben, so erhielte man jedenfalls weisse Niederschläge, von denen aber ohne weitere Prüfung nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen werden kann, ob sie bloss durch die genannten Metalle oder zugleich auch durch die Säuren hervorgerufen worden seien. In analytischen Arbeiten weniger Geübte werden durch Nichtbeachtung dieses Umstandes sehr häufig an ihren erhaltenen Resultaten irre.

Die Prüfung des salpetersauren Baryts geschieht ebenso wie die des Chlorbaryums vergl. Bd. I. pag. 425.

18. Chlorbaryumlösung.

Das Chlorbaryum ist für die Entdeckung der Säuren ein ebenso wichtiges Reagens, als es der Schwefelwasserstoff zur Auffindung der Basen ist. Unter den gewöhnlicheren Säuren werden aus neutralen Lösungen durch Chlorbaryum die Schwefelsäure, die Kohlensäure, die Borsäure, die Phosphorsäure, die arsenige und Arsensäure gefällt. Der mit Schwefelsäure erzeugte Barytniederschlag ist nicht bloss in Wasser, sondern auch in Säuren unlöslich, wogegen

Reagens auf
 SO_4 , CO_3 , PO_4 ,
 BoO_3 , AsO_3 und
 AsO_5 .

die übrigen Säuren mit Baryt Salze bilden, die zwar in Wasser unlöslich, aber in Säuren löslich sind; man kann daher den aus neutralen Lösungen durch Chlorbaryum abgeschiedenen Niederschlag durch Zusatz von Salzsäure trennen. Der etwa vorhandene schwefelsaure Baryt bleibt ungelöst, der kohlen-saure Baryt löst sich unter Entwicklung von kohlen-saurem Gase auf, der borsäure, phosphorsäure, arsenig- und arsensaure Baryt dagegen lösen sich, ohne dass ein Aufbrausen stattfindet. Zur weiteren Unterscheidung werden dann spezifische Reactionen auf jede einzelne Säure mit besonderen Proben vorgenommen, und zwar benützt man auf Borsäure die Alcoholflamme, auf Phosphorsäure entweder salpetersaures Silberoxyd oder molybdänsaures Ammoniak, auf die Säuren des Arsens Schwefelwasserstoff. Das Detail findet sich bei den einzelnen Säuren (Bd. I.) angegeben.

19. Blaues Probepapier.

20. Gelbes Probepapier.

21. Rothes Probepapier.

Die Darstellung der Reagenzpapiere ist sehr einfach. Man benützt hierzu vorzüglich das Lakmus, einen aus mehreren Flechtenarten (*Roccella tinctoria*, *Lecanora tartarea*) gewonnenen, im Handel vorkommenden, mit einer grossen Menge Erden gemengten Farbstoff, der in vier an Ammoniak, Kali, Natron und Kalk gebundene Farbstoffe zerlegt werden kann. Alle diese vier Farbstoffe haben im isolirten Zustande eine rothe oder braunrothe Färbung, drei derselben verändern in Verbindung mit Alkalien oder anderen Basen ihre Farbe in Blau. Unter diesen Farbstoffen ist das Erythrolitmin in vorwiegender Menge im Lakmus enthalten, es bedingt auch die Haupteigenschaften desselben; es ist ein hellrothes, in Wasser wenig, in Alcohol leicht und mit tiefrother Farbe lösliches Pulver, das mit Alkalien verbunden sich blau färbt. Zieht man die im Handel vorkommenden Lakmusstückchen mit Wasser aus, so erhält man eine tief blau gefärbte Lösung, welche die Farbstoffe des Lakmus an die oben genannten Basen gebunden enthält. Eine stärker mit Wasser verdünnte Lakmustinctur erleidet in verschlos-

senen Gefässen bewahrt eine noch wenig studirte Veränderung, sie verliert ihre schön blaue Farbe, wird schmutzig grün oder braun, zuletzt farblos. Zuweilen nimmt eine bereits braun gewordene Tinctur wieder die ursprüngliche blaue Farbe an, wenn man sie bei Luftzutritt stehen lässt. Das Lakmus erleidet durch desoxydirende Mittel eine Entfärbung. Schwefelammonium, Schwefelwasserstoff, mit Ammoniak versetzte Eisenoxydulsalze bewirken eine Desoxydation, und dadurch die Entfärbung des Lakmus. Durch Schwefelwasserstoff entfärbter Lakmus wird durch Alkalien nicht blau, wenn der Luftzutritt abgehalten wird. Dieses Verhalten des Lakmus-Farbstoffes ist zu wissen nöthig, um sich die an der Lakmustinctur und selbst am Lakmuspapier zuweilen eintretenden Veränderungen erklären zu können. Was die Bereitung des Lakmuspapieres selbst betrifft, wird man nach Obigem leicht begreifen, wozu der wässerige Lakmusauszug zur Hälfte eben bis zum Rothwerden mit Säure versetzt und die geröthete Tinctur wieder mit so viel des ursprünglichen Auszugs vermischt werden soll, dass die blaue Farbe eben wieder hergestellt wird. Es soll dadurch die Empfindlichkeit des Reagenzpapieres so viel möglich gesteigert werden. Der wässerige Auszug des Lakmus enthält freies Alkali, wird dieses vorher nicht neutralisirt, so erfolgt die Neutralisation bei der Prüfung einer sauer reagirenden Flüssigkeit; die freie Säure, welche zur Neutralisation verwendet wird, kann aber den Farbstoff nicht von der Verbindung mit seiner Base abscheiden, sonach keine rothe Färbung erzeugen, sie entgeht also der Entdeckung. Enthält eine Flüssigkeit nur sehr geringe Mengen einer Säure, so werden diese durch eine alkalische Lakmustinctur (oder einem daraus bereiteten Lakmuspapiere) nicht mehr angezeigt. Setzt man dagegen zur blauen Lakmustinctur so viel Säure als eben nöthig ist, um noch die blaue Farbe zu erhalten, so muss selbstverständlich jeder noch so geringe neu hinzugekommene Ueberschuss von Säure bereits eine Ausscheidung des Farbstoffes von der Base eine Röthung — saure Reaction — bewirken. Ganz aus gleichen Gründen wird die rothe Lakmustinctur nur mit so viel Säure versetzt, als zur Abscheidung des Farbstoffes nöthig ist, damit die hinzukommende Base eben nur den Farbstoff und nicht die überschüssig zugesetzte Säure zu binden hat, und in solcher Weise der Empfindlichkeit der alkalischen Reaction kein Eintrag geschehen kann. Man kann allerdings jede Säure zur Saturation benützen, aber man wählt vorzüglich solche, die weniger flüchtig sind, und nicht so zerstörend auf das Papier wirken; mit Salzsäure bereitete Lakmustinctur

Bereitungs-
verfahren.

macht das damit gefärbte Papier brüchig. Gleiches bewirkt Schwefelsäure, wenn man etwas zu viel verwendet hat, die Phosphorsäure dagegen wirkt auf die Papierfaser gar nicht. Das von der Pharmacopöe bestimmte Verhältniss von Farbstoff und Wasser gibt allerdings eine ganz brauchbare Tinctur, wenn das Lakmus von besserer Qualität ist, sonst darf man auf 1 Theil Lakmus nicht mehr als 6—10 Theile Wasser nehmen. Ein empfindliches Lakmuspapier muss gleichförmig und darf weder zu stark, noch zu schwach gefärbt sein. Man wähle eine schön weisse und feinere Sorte ungeleimten Papiere zur Färbung. Diese wird am einfachsten mittelst Durchziehen nicht zu breiter Papierstreifen bewirkt, man trocknet diese auf Fäden, sorgt aber dabei dafür, dass nicht die einzelnen Streifen über einander zu liegen kommen, wodurch die Färbung ungleich wird.

Das Curcumaepapier hat eine beschränkte Anwendung. Man Anwendung. bereitet eine weingeistige Tinctur aus der Curcumaewurzel, die damit getränkten Papierstreifen sollen eine schön gelbe Farbe haben.

Das blaue Lakmuspapier dient vorzüglich zur Entdeckung der freien Säuren. Dabei darf man aber nicht übersehen, dass auch sehr viele neutrale Salze der schweren Metalloxyde eine saure Reaction erzeugen. Das rothe Lakmuspapier gibt durch eine blaue Färbung die Anwesenheit freier Basen oder basischer Salze zu erkennen. Uebrigens färben die kohlen-sauren Verbindungen der Alkalien gleichfalls das rothe Lakmuspapier blau. Das Curcumaepapier entdeckt gleichfalls freie Basen; man benützt dasselbe vorzüglich, wenn gefärbte Flüssigkeiten zu prüfen sind. Alkalien färben den Farbstoff der Curcumaewurzel braungelb; Gleiches leistet auch die Borsäure, selbst wenn ihre Lösung eine zweite freie Säure enthält. Die mittelst Borsäure bewirkte Reaction ist sogar empfindlicher als die der Alkalien, man benützt daher das Curcumaepapier geradezu, wenn sehr kleine Mengen Borsäure nachzuweisen sind. Vergl. Bd. I. pag. 51.

22. Ein blankes Kupferblech.

Dient vorzüglich nur zur Reduction des Quecksilbers aus seinen Salzen. Reibt man ein Quecksilbersalz auf einer blanken Kupferfläche ab, so erhält man einen silberglänzenden Metallfleck, der beim Erhitzen sich verliert.

23. Eine blanke Eisenplatte.

Dient vorzüglich zur Fällung des Kupfers aus seinen Lösungen. Blanke Messerklingen, Stricknadeln u. dgl. sind dazu geeignet. Die Substanz, welche man auf Kupfer mit Eisen prüft, wird, wenn sie nicht ohnehin sauer reagirt, schwach angesäuert, der Eisenstab eingesenkt und das Ganze vor dem Luftzutritte (um das Rosten des Eisens mehr abzuhalten) hingestellt. Sind erhebliche Mengen von Kupfer zugegen, so bemerkt man auf der in die Flüssigkeit eingetaucht gewesenen Eisenfläche einen kupferrothen Beschlag. Die geringsten Spuren treten gleichfalls noch als Kupferflecken deutlich auf, nur muss die Zeit der Einwirkung auf 24—36 Stunden ausgedehnt werden. Kappern, in Essig eingemachte grüne Früchte, Gurken u. dgl. können unmittelbar mit einer Eisenplatte auf Kupfer geprüft werden, denn die Reaction ist äusserst empfindlich. Bedingung für das Eintreten ist, dass das Eisen blank geschuert und nicht etwa mit einer Oxydschichte überzogen oder fett sei, so dass es nicht leicht von der Flüssigkeit benetzt wird.

24. Eisenchloridlösung.

Das Eisenchlorid hat eine beschränkte Anwendung als Reagens, man benützt es vorzüglich bei der qualitativen Analyse organischer Verbindungen. Es dient zur Entdeckung der Bernstein- und der Benzoesäure, mit denen das Eisenoxyd in Wasser unlösliche Verbindungen bildet (vergl. übrigens Bd. I. pag. 151); es erzeugt mit Ameisensäure, mit Essigsäure, mit Schwefelcyanwasserstoffsäure und mit Meconsäure eine tief blutrothe Färbung, Morphinsalze färbt es blau. Damit diese Reactionen auftreten, muss das Eisenchlorid neutral sein, es darf keine freie Säure enthalten. Ein eisenchlorürhältiges Eisenchlorid dient endlich auch als Reagens für Blausäure (vergl. Bd. I. pag. 96). Um die gute Beschaffenheit des Schwefelwasserstoffwassers beurtheilen zu können, wendet man gleichfalls eine Eisenchloridlösung an. Gerbstoffe erzeugen mit neutralem Eisenchlorid blauschwarze oder grüne Färbungen.

25. Schwefeleisen.

Dient zur Entwicklung des Schwefelwasserstoffes. Es soll durch Zusammenschmelzen von rothglühendem rostfreien Eisen mit Schwefel dargestellt sein. Aus Hammerschlag oder Eisenfeile und Schwefelblumen durch Anfeuchten mit Wasser und Erwärmen dargestelltes Schwefeleisen ist schlecht, lässt sich nicht gut aufbewahren und entwickelt mehr Wasserstoffgas als Schwefelwasserstoff. Gutes Schwefeleisen muss ein krystallinisches Gefüge und ein dem natürlichen Eisenkies ähnliches Aussehen haben.

26. Krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul.

Dient als Reagens auf Salpetersäure, salpetrige Säure, Stickoxyd (vergl. Bd. I. pag. 112), dann als Reagens auf Blausäure; man zieht hierfür den an der Luft bereits höher oxydirten Eisenvitriol dem reinen oxydfreien vor. Eisenvitriollösung fällt auch das Gold aus seinen Auflösungen im metallischen Zustande. Vergl. Bd. I. pag. 403.

27. Aetzkalilösung.

Die Pharmacopöe lässt als Reagens aus reinem kohlsauren Kali Aetzkali bereiten. Das für arzeneiliche Zwecke aus der Pottasche dargestellte Aetzkali darf es nicht ersetzen. Die preussische Pharmacopöe schreibt statt Aetzkali Aetznatron vor; auch dieses kann verwendet werden, ja es ist wohlfeiler und leichter rein darzustellen als das Kali.

Das Kali hat die Eigenschaft einige Metalloxyde aufzulösen und manche in Ammoniak lösliche Metalloxyde aus diesen Lösungen wieder zu fällen, da das Kali die stärkste Base ist, so scheidet es jedes andere basische Oxyd aus seiner Verbindung mit Säuren ab, und bewirkt dadurch die Fällung aller und insbesondere der schweren Metalloxyde, welche in Wasser unlöslich sind; einige dieser Oxyde haben eine charakteristische Farbe, so das Quecksilberoxyd und das Quecksilberoxydul, man kann daher das Kali benützen, um die Anwe-

Anwendung
zur Trennung
von MO.

senheit dieser Basen zu entdecken. Das Aetzkali löst die Thonerde, das Zinkoxyd, das Chromoxyd, das Bleioxyd, das Antimonoxyd, das Zinnoxid u. s. w. auf, man kann daher diese Oxyde von anderen Basen, z. B. vom Eisen-, Mangan-, Kupfer-, Wismuthoxyd u. dergl., so wie von Schwefelmetallen, die von Kali nicht aufgelöst oder zerlegt werden, trennen. In der qualitativen Analyse wird das Kali speciell als spezifisches Reagens auf Quecksilberoxyd, ferner zur Trennung der Thonerde und des Chromoxydes vom Eisenoxyd benützt. Man scheidet mittelst Kali das Nickeloxyd vom Kobaltoxyd, das Zinkoxyd vom Manganoxydul aus ihrer gemeinschaftlichen ammoniakalischen Lösung, ferner treibt man mittelst Kali das Ammoniak aus seinen Salzen aus, um es sodann am Geruch, an der alkalischen Reaction u. dgl. zu erkennen; endlich wird das starre Aetzkali zur Absorption des kohlen-sauren, des Schwefelwasserstoff- und selbst des Chlorgases aus Gasgemischen benützt.

Die Prüfung des Kali wird auf die Bd. II. pag. 179 angegebene Weise ausgeführt.

28. Chlorsaures Kali.

Das chlorsaure Kali dient nicht so sehr als Reagens, denn als Oxydationsmittel, ähnlich der Salpetersäure. Man benützt es besonders zur Zerstörung organischer Substanzen, wenn man z. B. nach der Methode von Fresenius und Babo in denselben arsenige Säure oder Schwefelarsen aufzusuchen hat. In die mit ungefähr dem gleichen Volumen reiner Salzsäure in einer Porzellanschale erwärmte Substanz trägt man portionenweise $\frac{1}{2}$ — 1 Drachme chlorsaures Kali so lange ein, bis die organische Substanz vollkommen zerstört ist. In ähnlicher Weise benützt man das chlorsaure Kali auch zur Oxydation und Auflösung anderer Substanzen.

29. Schwefelsaure Bittererdelösung.

Dient zur Prüfung des Schwefelammoniums (vergl. dieses), so wie zur Entdeckung der Phosphorsäure. In letzterem Falle versetzt man die Probeflüssigkeit mit Salmiak, damit die Fällung der Magnesia durch das gleichfalls zuzusetzende Ammoniak verhindert werde. Der Zusatz von Ammoniak hat den Zweck, die Phosphorsäure als basisch

phosphorsaure Bittererde-Ammoniak zu fällen, da diese Verbindung in Wasser und in den Lösungen ammoniakalischer Salze viel unlöslicher ist, als die neutrale phosphorsaure Bittererde. Ist die Phosphorsäure an Basen gebunden, welche durch Ammoniak gefällt werden, deren Fällbarkeit aber die Gegenwart von Weinsäure verhindert, so muss der zu prüfenden Flüssigkeit vorerst Weinsäure, und dann Bittersalz und Ammoniak zugesetzt werden, um die Phosphorsäure von diesen Basen auf die Magnesia übertragen zu können (vergl. Weinsäure). Seit man an dem molybdänsauren Ammoniak ein so empfindliches Reagens auf Phosphorsäure hat, kann man die schwefelsaure Bittererde häufig entbehren (vergl. Bd. I. pag. 132).

30. Kohlensaure Natronlösung.

Das kohlensaure Natron wird gegenwärtig an der Stelle des früher als Reagens gebräuchlichen kohlensauren Kali benützt, weil jenes viel leichter rein erhalten werden kann als dieses. Das kohlensaure Natron fällt, so wie das kohlensaure Kali, alle übrigen Metalloxyde aus ihren Lösungen, und zwar entweder als kohlensaure Verbindungen oder als Oxydhydrate (z. B. das Eisenoxyd und die Thonerde). Man benützt das kohlensaure Alkali besonders zur Entdeckung der alkalischen Erden in Flüssigkeiten, aus welchen durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium die schweren Metalloxyde und die Thonerde bereits entfernt wurden, oder welche die letzteren Basen nicht enthalten; es ist somit ein allgemeines Reagens für die alkalischen Erden, als spezifisches Reagens wird es nicht viel benützt, wiewohl einige Metalloxyde mit kohlensaurem Alkali eigenthümlich gefärbte Niederschläge erzeugen, und sonach daran erkannt werden könnten. Reagirt man mit kohlensaurem Alkali in Flüssigkeiten, welche eine freie Säure enthalten, so können sich zunächst in Folge der Neutralisation der freien Säure doppelt kohlensaure Metalloxyde bilden, welche in Wasser löslich sind; in solchen Fällen tritt erst beim Kochen ein Niederschlag auf, weil dabei das doppelt kohlensaure Salz in einfach kohlensaures verwandelt wird. Man benützt ferner die kohlensauren Alkalien zur Zerlegung von in Wasser, oder in Wasser und Säuren unlöslichen Salzen, um die Säure derselben an das Alkali zu übertragen und so der weiteren Analyse zugänglicher zu machen. Man kocht entweder derlei Salze mit der Lösung des kohlensauren Alkali's,

Allgemeines
Reagens
auf alkalische
Erden.

Anwendung
zum
Aufschliessen
unlöslicher
Verbindungen.

oder wenn dieses nicht hinreicht, schmilzt man geradezu das Salz mit dem trockenen kohlen-sauren Alkali zusammen; dieses findet z. B. bei der Zerlegung von schwefelsaurem Baryt oder Strontian, bei der Zerlegung des Chlorsilbers statt. Endlich wird das kohlen-saure Natron in manchen Fällen zum Neutralisiren einer freien Säure benützt.

Die Reinheit des Salzes prüft man auf die Bd. II. pag. 274 angegebene Art.

31. Phosphorsaure Natronlösung.

Dieses Reagens dient vorzüglich zur Entdeckung der Bittererde in Lösungen, in welchen entweder die übrigen alkalischen Erden und die schweren Metalloxyde nicht vorhanden sind, oder aus welchen letztere durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium, und erstere durch kohlen-saures Ammoniak unter Zusatz von Salmiak und Ammoniak gefällt wurden. Flüssigkeiten, welche die genannten Basen enthalten, erzeugen mit phosphorsaurem Natron, wenn sie neutral sind, gleichfalls Niederschläge; man kann daher erst dann mit Gewissheit den erhaltenen Niederschlag für phosphorsaure Bittererde ansehen, wenn alle anderen durch Phosphorsäure fällbaren Basen bereits durch entsprechende Reagentien entfernt sind.

32. Essigsäure Bleioxydlösung.

Dient als Reagens für Schwefelwasserstoff. Häufig benützt man zu diesem Zwecke in Bleizuckerlösung getränktes, sorgfältig getrocknetes und bewahrtes, weisses Papier. Bringt man dieses in eine schwefelwasserstoffhaltende Luft, so färbt es sich augenblicklich braunschwarz. Ausserdem benützt man das essigsäure Bleioxyd noch bei der Untersuchung einiger organischer Säuren. Das äpfelsäure Bleioxyd schmilzt noch unter der Siedhitze des Wassers, eine Eigenschaft, an der die Gegenwart der Aepfelsäure sicher erkannt werden kann. Basisch essigsäures Bleioxyd gibt mit Gummi einen dicken Niederschlag.

33. Höchst rectificirter Weingeist.

Dient theils als Lösungs-, theils als Fällungsmittel; so z. B. zur Trennung des Chlorstrontiums von Chlorbaryum, zur vollständigen Ausfällung des schwefelsauren Kalkes oder des Chlorbleies aus seiner wässerigen Lösung, dann zur Erkenntniss einiger Verbindungen, welche der Alcoholflamme eine charakteristische Färbung ertheilen, z. B. der Borsäure, des Strontian, des Natron neben Kali, des Chlorkupfers u. s. w., endlich als Lösungsmittel vieler organischer Verbindungen (vgl. Bd. II. pag. 471).

34. Gereinigtes Zink.

Dient theils zur Fällung der übrigen schweren Metalle aus ihren Lösungen im regulinischen Zustande, insbesondere aber zur Entwicklung von Wasserstoffgas, besonders beim Nachweis von der Gegenwart des Arsens im Marsh'schen Apparate.

Mit den vorstehenden Reagentien reicht man für die gewöhnlichen qualitativen Untersuchungen vollkommen aus. Der bereits mehrseitig ausgesprochene Tadel, dass manche sehr wichtige Reagentien, wie das gelbe und rothe Blutlaugensalz, Galläpfelinctur, Stärke, Sublimatlösung u. dergl. fehlen, scheint mehr aus der Unkunde über den sehr zweifelhaften Werth einiger dieser Reagentien, über die Hilfsmittel und die analytische Methode, als aus einem wahrhaft erkannten Bedürfnisse zu entspringen. Das gelbe Blutlaugensalz hat man früher häufig als Reagens auf schwere Metalloxyde, insbesondere auf Eisen und Kupfer, benützt; indess ist ersteres zuverlässiger durch Schwefelammonium und letzteres durch Ammoniak oder einen blanken Eisenstab nachzuweisen, als durch Blutlaugensalz. Das rothe Blutlaugensalz ist allerdings zum Nachweis von Eisenoxydul in Eisenoxydverbindungen sehr nothwendig und bei Prüfung des Eisenchlorids auf einen Gehalt von Eisenchlorür nicht entbehrlich. Die Pharmacopöe bereitet aber das Eisenchlorid in einer Art, dass es höchstens Spuren

Allgemeine
Bemerkungen
über die
Reagentien.

von Chlorür enthalten kann, und für pharmaceutische Zwecke genügt es wahrlich, wenn aus Eisenoxydlösungen durch Ammoniak ein rein rostbrauner Niederschlag und nicht ein schmutzig grüner erhalten wird. Man kann daher aus einem Reagentienapparat eines pharmaceutischen Laboratoriums füglich dieses Reagens weglassen. Da in einem pharmaceutischen Laboratorium nach Wolfram-, Pelop-, Niob-, Vanadin- und Tantalsäure wohl nicht so bald gesucht werden dürfte, so ist wohl auch der beliebte Galläpfelaufguss ein entbehrliches Reagens, denn kleine Mengen von Eisenoxyd werden sich in den officinellen Eisenoxydulverbindungen stets vorfinden und will man sie constatiren, so zeigt sie der durch Aetz- oder kohlen saure Alkalien erzeugte Niederschlag gleichfalls an; alkalisch, so wie sauer reagirende Eisenoxydulösungen lassen die tintenblaue Färbung durch Galläpfelaufguss nicht aufkommen, man kann daher, wenn man etwas unvorsichtig reagirt, mit einem solchen Reagens eher in Irrthum verfallen, als zur Erkenntniss der Wahrheit gelangen. Stärke findet sich in jeder Haushaltung und stets in der Apotheke, sie wird bloss zum Nachweis von freiem Jod benützt; für die seltenen Fälle, wo sie benöthigt wird, ist es wohl nicht nöthig, ihr in dem Reagentienapparat eine besondere Stelle zu reserviren. Sublimatlösung benützt man zur Prüfung des doppelt kohlen sauren Natrons, aber schwefelsaure Bittererde leistet dasselbe.