

Allgemeinste Anleitung zur Vornahme der qualitativen chemischen Analyse.

Chemische Untersuchungen können zu verschiedenen Zwecken angestellt werden. In manchen Fällen handelt es sich bloss darum in einer nach ihren chemischen Bestandtheilen bekannten Substanz die Gegenwart oder Abwesenheit von bestimmten Verbindungen nachzuweisen, diess ist z. B. der Fall bei der Prüfung eines chemischen Präparates auf seine Reinheit und auf die allfälligen Verunreinigungen, die in demselben vorhanden sein könnten. Es genügt in solchen Fällen die specifischen Reagentien zu kennen, durch welche die aufzusuchenden Verbindungen entdeckt werden können, und die Bedingungen zu erfüllen, unter denen die Reagentien zuverlässige Resultate liefern, um der gegebenen Aufgabe zu entsprechen. Diese Art der chemischen Prüfung von Präparaten ist bei den einzelnen in der Pharmacopöe aufgenommenen chemischen Arzneistoffen angegeben. Eben so häufig hat man aber Körper zu untersuchen, deren chemische Bestandtheile völlig unbekannt sind, und die erst durch die Analyse ausgemittelt werden sollen. In solchen Fällen reicht man mit der Prüfung durch die specifischen Reagentien nicht aus, man würde dabei nie die Gewissheit erlangen, welche Verbindungen in der zu prüfenden Substanz fehlen, welche wirklich vorhanden sind. Mit den specifischen Reagentien kann man nicht auf gut Glück in jede Lösung reagiren, weil die Erscheinungen, welche durch dieselben hervorgebracht werden, nur dann auf die Anwesenheit einer bestimmten Verbindung bezogen werden können, wenn die Gewissheit vorhanden ist, dass keine andere Substanz, mit welcher das Reagens gleichfalls ähnliche Erscheinungen bewirkt, zugegen ist. So z. B. gilt phosphorsaures Natron nach Zusatz

von Ammoniak als spezifisches Reagens für Magnesia; die Phosphorsäure bildet aber in neutralen und alkalischen Lösungen auch mit den übrigen alkalischen Erden, so wie mit sämtlichen schweren Metalloxyden unlösliche Verbindungen. Versetzt man daher eine Flüssigkeit, die irgend ein schweres Metalloxyd oder Kalk u. dergl. enthält, mit Ammoniak und phosphorsaurem Natron, so entsteht jedenfalls ein Niederschlag, den man dann für phosphorsaure Ammoniak-Magnesia ansehen würde. Das phosphorsaure Natron ist daher nur dann als charakteristisches Reagens für Magnesialösungen zu halten, wenn aus diesen Lösungen alle übrigen Basen bereits entfernt sind, welche gleichfalls mit Phosphorsäure unlösliche Verbindungen eingehen. Um also einen vollständigen Beweis zu liefern, dass die bei der Analyse aufgefundenen Verbindungen wirklich diejenigen sind, für die man sie ausgibt, und dass in der untersuchten Substanz keine anderen Verbindungen enthalten seien, müssen die Reagentien in einer entsprechenden Reihenfolge angewendet, es muss bei der chemischen Untersuchung ein systematischer Gang eingehalten werden. Wer sich zu diesen nicht bequemem will, thut besser, eine chemische Analyse gar nicht vorzunehmen, denn bei einem unmethodischen Herumtasten mit Reagentien entbehren die analytischen Resultate jeder wissenschaftlichen Begründung, sie sind Ergebnisse des blinden Zufalls.

Die Methoden der qualitativen chemischen Analyse sind verschieden, alle haben aber das Gemeinsame, dass sie die Analyse der Säuren von jener der Basen trennen, und dass sie die grosse Anzahl von Verbindungen durch Anwendung allgemeiner Reagentien in mehrere Gruppen sondern, und dann die Erkennung der einzelnen zu jeder Gruppe gehörenden Stoffe mittelst den speciellen Reagentien möglich machen. Bisher lässt sich nur für die Analyse der mineralischen Verbindungen ein bestimmter systematischer Gang feststellen. Die grosse Zahl der organischen Verbindungen gestattet allerdings eine Gruppierung nach den verschiedenen chemischen Charakteren, aber keineswegs die Aufstellung eines umfassenden Schema's, nach dem in ähnlicher Art wie bei den Mineralsubstanzen die Analyse organischer Verbindungen ausgeführt werden könnte. Wir müssen uns daher begnügen im Nachfolgenden die Grundsätze der qualitativen anorganischen Analyse zu geben, und nur anhangsweise die Methode zu erörtern, wie die bekannteren organischen Säuren nachgewiesen und diagnostiziert werden können.

Die zu analysierende Substanz besteht entweder bloss aus anorganischen oder organischen Verbindungen, oder sie enthält sowohl

mineralische als organische Bestandtheile. Durch die Gegenwart gewisser organischer Substanzen verlieren die Reagentien auf anorganische Verbindungen, insbesondere auf viele schwere Metalloxyde ihre Empfindlichkeit oder Zuverlässigkeit, so zwar, dass es vor Allem nöthig ist, diese die Reactionen störenden Stoffe zu entfernen, was in der Regel nur durch ihre vollständige Zersetzung gelingt. Man soll es sich zur strengen Regel machen, die Analyse auf Mineralsubstanzen stets nur in solchen Lösungen vorzunehmen, von denen man überzeugt ist, dass sie keine organischen Stoffe enthalten, welche die Reactionen verdecken oder gar nicht auftreten lassen. Die Zerstörung der organischen Substanzen geschieht auf verschiedene Art, entweder durch Verkohlung und nachfolgende Einäscherung, oder durch Einleiten von Chlorgas oder durch Oxydation auf nassem Wege; als Oxydationsmittel benützt man entweder Salpetersäure oder chlorsaures Kali unter Zusatz von Salzsäure. Zuweilen zieht man es vor, die zu prüfende Substanz mit Salpeter zu verpuffen. Die Verpuffung mit Salpeter, so wie die Einäscherung darf nicht bei Substanzen vorgenommen werden, welche Verbindungen enthalten, die in höherer Temperatur entweder zersetzt oder unzersetzt flüchtig sind, z. B. flüchtige Chlormetalle, Quecksilberverbindungen u. dgl.

Nach dem Vorgehenden sieht man leicht ein, dass jeder genauern chemischen Analyse einige einleitende und vorbereitende Operationen vorausgehen müssen. Die einleitenden Operationen bestehen in einer Art Vorprüfung, durch welche im Allgemeinen die physicalischen Eigenschaften der zu prüfenden Substanz, ihre Reaction auf Lakmus, die Beschaffenheit des Lösungsmittels, wenn flüssige Substanzen zur Untersuchung vorliegen, die Gegenwart organischer Substanzen u. s. w. ausgemittelt werden.

Diese Vorprüfung besteht grösstentheils in der Anwendung des Löthrohrs, und sie wird in der Weise geführt, wie bereits pag. 599 näher erörtert worden ist.

Die vorbereitenden Operationen bestehen in der Ueberführung der zu prüfenden Substanz, wenn sie in fester Form vorliegt, in eine dem Zwecke der Untersuchung entsprechende Auflösung. Sind geistige oder ätherische Lösungen auf ihre Bestandtheile zu prüfen, so entfernt man vorerst den Weingeist oder Aether durch Destillation, denn diese beiden Flüssigkeiten würden die Anwendung der meisten Reagentien beschränken, da letztere aus alkoholischen oder ätherischen Flüssigkeiten grösstentheils als unlöslich niedergeschlagen würden, somit ihre Wirkung nicht entfalten könnten. Flüssigkeiten, welche freies Chlor,

schwellige Säure, salpetrige Säure u. dgl. enthalten, müssen durch gelindes Erwärmen so viel wie möglich von diesen Stoffen befreit werden, da sie zersetzend auf den Schwefelwasserstoff wirken würden. Freie Salpetersäure sucht man je nach Umständen entweder durch Eindampfen oder durch stärkere Verdünnung mit Wasser, und selbst durch theilweises Neutralisiren mit Ammoniak, oder endlich durch Zusatz von Salzsäure und nachfolgendes Erwärmen möglichst unwirksam zu machen. Organische Substanzen zerstört man durch die Hitze oder durch oxydirende Substanzen (siehe oben).

Als Lösungsmittel benützt man vor allen anderen das Wasser. Nur die Substanzen, welche durch ihr metallähnliches Aussehen ihre Unlöslichkeit in Wasser zu erkennen geben, werden sogleich mit Säuren behandelt. Die Probe, ob eine Substanz in Wasser löslich ist, wird in einem Glasröhrchen vorgenommen; man schüttelt die Substanz mit dem Wasser gut durcheinander, erfolgt keine vollständige Lösung, so bringt man den Inhalt der Eprouvette zum Kochen. Hat sich auch dabei nicht alles gelöst, so verdampfe man eine abfiltrirte Probe der wässrigen Flüssigkeit auf einem Platinblech, um zu sehen, ob überhaupt und wie viel ungefähr von der Substanz gelöst wurde. In Wasser unlösliche Substanzen sucht man in verdünnter Salzsäure zu lösen, und wenn sie auch von dieser nicht aufgenommen werden, so behandelt man sie mit Königswasser. Verbindungen, welche auch diesem Lösungsmittel widerstehen, schmilzt man mit kohlensaurem Kali oder mit trockener Soda zusammen, um sie wenigstens in, in Säuren lösliche Verbindungen überzuführen. Salpetersäure löst alle unedlen Metalle und deren Legirungen auf, nur das Antimon und Zinn bleiben als Oxyde ungelöst, man gebraucht diese Säure als Lösungsmittel, wenn die zu untersuchende Substanz ein metallisches Aussehen hat, oder wenn bei der Voruntersuchung die Gegenwart von Silber, Blei oder Quecksilberoxydulverbindungen entdeckt wurde, und die Substanz in Wasser unlöslich ist.

Bei Gegenwart von organischen Basen kann man versuchen dieselben von den anorganischen Bestandtheilen durch Weingeist zu trennen.

Sind durch die vorbereitenden Operationen die Substanzen in Zustände gebracht, in welchen sie den Reagentien zugänglich sind, oder deren Anwendung gestatten, so kann die eigentliche Untersuchung beginnen, die, wie bereits erwähnt, wesentlich in zwei Theile zerfällt. In der einen Hälfte der zu untersuchenden Substanz sucht man nach den vorhandenen Basen, in einem anderen Theile dagegen nach den

Säuren. Nie darf aber die ganze zur Untersuchung vorliegende Substanz in Arbeit genommen, es muss stets ein Theil zurückbehalten werden, um, wenn es nöthig sein sollte, noch eine zweite Analyse, oder wenigstens bestimmte Proben wiederholen zu können.

Aufsuchung der Basen.

Der Gang bei der Auffindung der Basen stützt sich vorzüglich auf das Verhalten der Metalloxyde zu Schwefelwasserstoff. Durch dieses Reagens wird ein Theil der Metalle in in Wasser unlösliche Schwefelmetalle verwandelt, der andere Theil bildet damit in Wasser lösliche Verbindungen. Man kann daher durch Schwefelwasserstoff die Metalloxyde, welche in Wasser unlösliche Schwefelmetalle bilden, von jenen trennen, welche durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden, weil ihre Schwefelverbindungen in Wasser löslich sind. Die durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalloxyde lassen sich wieder je nach den Umständen, unter denen die Fällung erfolgt, in drei Gruppen theilen. Die erste Gruppe enthält jene Metalle, welche durch das genannte Reagens aus sauren, alkalischen und neutralen Lösungen fällbar sind. Zu ihr gehören das Silber, das Quecksilber, das Kupfer, das Blei, das Wismuth und das seltenere Metall Cadmium. Eine zweite Gruppe bilden jene Metalle, die durch Schwefelwasserstoff nur aus sauren, nicht aber aus alkalischen Lösungen gefällt werden, weil ihre Schwefelverbindungen in den Lösungen der alkalischen Schwefelmetalle sich auflösen. Zu ihnen zählen das Gold und Platin (die mit dem Platin gemeinschaftlich vorkommenden Metalle bleiben, da sie zu selten sind und keine oder eine nur sehr beschränkte Anwendung finden, ausserhalb dem Bereiche unserer analytischen Untersuchungen), ferner das Zinn, Arsen und Antimon. Die dritte Gruppe endlich bilden jene Metalle, welche durch Schwefelwasserstoff nicht aus sauren, sondern nur aus alkalischen, durch Schwefelammonium aber auch aus neutralen Lösungen fällbar sind. Man zählt zu ihr das Eisen, Mangan, Zink, Nickel und Kobalt. (Das Uran kommt zu selten vor, als dass es Berücksichtigung verdiente.) Die durch Schwefelwasserstoff nicht fällbaren Metalloxyde umfassen die reinen Erden, nebst einigen seltenen schweren Metalloxyden, deren Sauerstoffverbindungen vorzüglich saurer Natur sind, z. B. das Titan, Tantal, Chromoxyd, ferner die alkalischen Erden und die reinen Alkalien. Die Erden werden durch Ammoniak gefällt, und daher aus neutralen Lösungen durch Schwefelammonium zwar nicht als

Schwefelmetalle, sondern als Oxyde niedergeschlagen; man findet sie daher stets in dem Niederschlage, der die Metalle der dritten Gruppe enthält. Da unter den Erden nur die Thonerde, und unter den durch Schwefelammonium als Oxyde fällbaren Metallen nur das Chromoxyd von allgemeinerem Interesse sind, so wird bei dem nachfolgenden analytischen Gange nur auf diese zwei Oxyde Rücksicht genommen. Die alkalischen Erden lassen sich von den reinen Alkalien leicht trennen. Die Unlöslichkeit ihrer schwefelsauren Salze (das Bittersalz ausgenommen), ihrer kohlsauren Verbindungen, und endlich die Unlöslichkeit der phosphorsauren Salze gestatten eine leichte Trennung; gewöhnlich fällt man zuerst den Baryt, Strontian und Kalk mittelst kohlsaurem Ammoniak, und nach Entfernung dieser in einer besonderen Probe die Magnesia mit phosphorsaurem Natron-Ammoniak.

Analytischer Gang.

I.

Hat man sich von der zu prüfenden Substanz eine Lösung bereitet, so versetzt man dieselbe ohne Rücksicht darauf, ob sie neutral oder sauer reagirt, mit einigen Tropfen Salzsäure; nur in dem Falle, als man die Salzsäure als Lösungsmittel benützte, fällt dieser Zusatz selbstverständlich weg. Entsteht durch diese Säure eine Trübung oder ein Niederschlag, so muss so lange Salzsäure zugefügt werden, als noch eine Fällung erfolgt. Den entstandenen Niederschlag trennt man von der Flüssigkeit, wenn es angeht durch Decanthiren, oder wenn die Flüssigkeit trübe bliebe durch Filtriren, und wäscht ihn mit destillirtem Wasser aus. Die abfiltrirte Flüssigkeit stellt man zur weiteren Untersuchung bei Seite. Der Niederschlag kann aus Chlorsilber, Quecksilberchlorür und Chlorblei bestehen. Letzteres löst sich in kochendem Wasser und fällt aus dieser Lösung nach Zusatz von Schwefelsäure als schwefelsaures Bleioxyd nieder. Man kocht daher den mit Salzsäure erhaltenen Niederschlag mit Wasser, trennt die wässrige Lösung vom ungelösten Rückstand, versetzt jene mit Schwefelsäure, diesen aber mit Ammoniak. In Ammoniak löst sich das Chlorsilber auf, das Quecksilberchlorür aber wird dadurch zersetzt und in schwarzes Quecksilberoxydulammoniak verwandelt. Wird also der mit Ammoniak übergossene Niederschlag schwarz oder grau, so ist Quecksilberoxydul in der zu prüfenden Substanz enthalten, bleibt aber der Niederschlag weiss, so besteht er aus in Wasser ungelöst ge-

bliebenem Chlorblei. Um zu erfahren, ob das Ammoniak Chlorsilber gelöst habe, säuert man die ammoniakalische Flüssigkeit mit Salpetersäure an, wodurch das Chlorsilber gefällt wird.

Anmerkung. Wenn das Untersuchungsobject eine alkalisch reagirende Flüssigkeit ist, so können durch Salzsäure nebst den vorgenannten Verbindungen noch andere niedergeschlagen werden, insbesondere schwefelsaures Bleioxyd, ferner Schwefelmetalle der zweiten Gruppe (Schwefel-, Arsen-, Zinn-, Antimon-, Gold-, Platinmetalle), selbst Schwefelquecksilber (das in Schwefelkalium löslich ist) und geringe Mengen von Schwefelkupfer (das in Schwefelammonium nicht ganz unlöslich ist), oder endlich Cyanmetalle. Letztere werden bei Zusatz von mehr Salzsäure, besonders beim Erwärmen sogleich durch den Geruch nach Blausäure entdeckt. Das schwefelsaure Bleioxyd löst sich weder in heissem Wasser, noch in Ammoniak auf (Unterschied von Chlorblei und Chlorsilber), lässt sich beim Erhitzen nicht verflüchtigen, dagegen in Kalilauge lösen und aus dieser Lösung durch Schwefelwasserstoff fällen. Die Schwefelmetalle der zweiten Gruppe lösen sich in Schwefelammonium, und können dadurch von den übrigen durch Salzsäure fällbaren Verbindungen getrennt werden. Ihre specielle Untersuchung wird weiter unten angegeben.

II.

Die Flüssigkeit, in welcher Salzsäure keinen Niederschlag erzeugte, oder welche von dem Niederschlage abgossen oder abfiltrirt wurde, prüft man hierauf, ob sie durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen fällbare Metalle enthalte. Man nimmt zu diesem Ende eine kleine Probe und versetzt sie mit einem grösseren Ueberschuss von Schwefelwasserstoffwasser. Entsteht ein Niederschlag, so wird in die ganze Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas so lange eingeleitet, bis dieselbe stark nach faulen Eiern riecht und bis in einer abfiltrirten Probe hinzugefügtes Schwefelwasserstoffwasser keine Fällung mehr erzeugt. Der Niederschlag enthält die Metalle der ersten und zweiten Gruppe, man sammelt sie auf einem Filter. Die abfliessende Lösung bewahrt man zur Untersuchung auf die folgenden Gruppen auf. Der auf dem Filter befindliche Niederschlag wird mit schwefelwasserstoffhaltendem Wasser gut gewaschen, dann in ein Kölbchen oder in ein Becherglas gespült und mit Schwefelammonium digerirt, um die Metalle der zweiten Gruppe zu lösen. Hatte sich der ganze Niederschlag gelöst, so sind die Metalle der ersten Gruppe nicht zugegen. Im Gegentheile zerfällt die weitere Untersuchung in zwei Theile, in die Analyse des ungelösten Rückstandes, und in die Analyse der vom Schwefelammonium gelösten Metalle.

1. Man sammelt daher den ungelösten Rückstand, wäscht ihn

anfangs mit schwefelammoniumhaltigem Wasser, dann mit reinem Wasser, bringt ihn hierauf in ein Kölbchen, fügt concentrirte Salpetersäure zu und kocht. Alle Schwefelmetalle dieser Gruppe lösen sich, nur nicht das Schwefelquecksilber. Die erhaltene Lösung dampft man zur Entfernung der freien Salpetersäure ein, und prüft sie dann in mehrere Proben getheilt auf die einzelnen Metalle der Gruppe. Man giesst zu diesem Ende eine Probe der (von überschüssiger Salpetersäure möglichst befreiten) Lösung in Wasser; eine entstehende Trübung deutet auf Wismuth. Die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit (oder eine besondere Probe) versetzt man mit Schwefelsäure, es fällt dadurch etwa vorhandenes Bleioxyd nieder. Die neuerdings abfiltrirte Flüssigkeit (oder eine dritte neue Probe) versetzt man vorsichtig mit kohlen-saurem Ammoniak im Ueberschusse, entsteht eine dunkler blaue Färbung, so ist Kupfer vorhanden; zeigt sich gleichzeitig ein weisser Niederschlag, so kann derselbe kohlen-saures Cadmiumoxyd und kohlen-saures Wismuthoxyd sein. Man löst diesen Niederschlag in Salzsäure und übersättigt die Lösung mit Ammoniak, in der ammoniakalischen Flüssigkeit löst sich das Cadmiumoxyd auf und kann durch Schwefelwasserstoff daraus als gelber Niederschlag abgeschieden werden, wogegen das Wismuthoxyd durch Ammoniak aus der salzsauren Lösung niedergeschlagen wird.

Die Gegenwart von Quecksilberoxydverbindungen ist zwar schon durch den schwarzen Rückstand, der beim Auflösen der Schwefelmetalle der ersten Gruppe in heisser Salpetersäure bleibt, angedeutet, zur vollkommenen Ueberzeugung löst man diesen Rückstand in Königswasser und fällt aus dieser Lösung durch Kali das Quecksilberoxyd als gelben Niederschlag. Kein Oxyd dieser Gruppe wird aus Lösungen mittelst Kali gelb gefällt, es lässt sich somit das Quecksilberoxyd in dieser Weise unzweifelhaft nachweisen. War die zum Auflösen der Schwefelmetalle benützte Salpetersäure chlorhältig, so geht eine entsprechende Menge des Quecksilbers in die salpetersaure Lösung über. Man entdeckt es in dieser, nachdem das Wismuth grösstentheils durch Wasser und das Blei durch Schwefelsäure entfernt ist, durch Zusatz von überschüssigem Ammoniak, welches das Kupfer- und Cadmiumoxyd gelöst enthält, dagegen das Quecksilberoxyd fällt, man trennt die ammoniakalische Flüssigkeit vom quecksilberhaltigen Niederschlag, löst diesen in möglichst wenig Salzsäure und versetzt die salzsaure nahe neutrale Lösung mit unzersetztem Zinnchlorür; es scheidet sich ein anfangs weisser, dann grau werdender Niederschlag von regulinischem

Quecksilber aus. In Ermanglung von Zinnchlorür reibt man die salzsaure Lösung des Niederschlages auf blankes Kupferblech, es bildet sich bei Anwesenheit von Quecksilber ein silberweisser Fleck, der beim Erhitzen wieder verschwindet.

2. Die vom Schwefelammonium gelösten Schwefelmetalle der zweiten Gruppe werden aus ihrer Lösung durch verdünnte Salzsäure gefällt. Die Farbe des entstandenen Niederschlages wird stets durch ausgeschiedenen Schwefel alterirt, aber sie gibt doch im Allgemeinen eine Andeutung, ob die Schwefelverbindungen des Goldes oder Platins zugegen seien, ob nicht; ist nämlich der Niederschlag dunkel gefärbt, so hat man ihre Gegenwart zu vermuthen, hat dagegen der Niederschlag eine gelbe oder röthlich gelbe Farbe, so fehlen sie, und es kann nur Schwefelarsen, Schwefelantimon und Schwefelzinn zugegen sein. Hat man Ursache Gold oder Platin als vorhanden anzunehmen, so prüft man eine Probe der zur chemischen Analyse vorliegenden Substanz, nachdem man sich eine wässerige oder salzsaure Lösung bereitet hat, einerseits mit Eisenvitriollösung und anderseits eine besondere Portion der Lösung, die man durch Eindampfen concentrirt, mit Salmiak. Erzeugt Eisenvitriol einen röthlich braunen, sich schnell zu Boden setzenden, metallischen Niederschlag, so ist Gold zugegen. Hatte Salmiak in der zweiten Probe einen citronengelben Niederschlag hervorgebracht, so ist Platin gleichfalls vorhanden. Um Antimon, Arsen und Zinn zu entdecken, digerirt man den aus der Schwefelammoniumlösung durch Salzsäure erhaltenen Niederschlag mit kohlenensaurem Ammoniak, welches das Schwefelarsen löst, das Schwefelzinn und Schwefelantimon fast ungelöst lässt. Um eine vollständige Lösung zu erhalten, muss das kohlenensaure Ammoniak mit den Schwefelmetallen längere Zeit in Berührung bleiben und die Mischung öfter umgeschüttelt werden. Das Schwefelarsen fällt man aus der Lösung des kohlen-sauren Ammoniaks durch vorsichtiges Zusetzen von Salzsäure, man sammelt dasselbe auf einem Filter, und nachdem es trocken geworden, reducirt man dasselbe mit Cyankalium und trockener Soda innig gemengt durch Erhitzen in einer engen Glasröhre, um einen Arsen-spiegel zu erhalten. Der in kohlen-saurem Ammoniak ungelöst gebliebene Rückstand wird mit starker Salpetersäure oxydirt, und nachdem die Salpetersäure durch Erhitzen entfernt ist, mit Natron zusammengesmolzen. Die geschmolzene Masse weicht man mit Wasser auf, setzt dann Weingeist zu, um die Umwandlung des antimon-sauren Natrons aus der unlöslichen in die lösliche Modification zu verhüten, und

prüft sowohl die wässrige zinnsaures Natron haltende Lösung, als auch das ungelöst gebliebene antimonsaure Natron nach Zusatz von Salzsäure mit Schwefelwasserstoff; man erhält in ersterer Lösung einen strohgelben Niederschlag von Schwefelzinn, in letzterer einen orange-rothen von Schwefelantimon.

Das antimonsaure Natron kann man mit Soda gemengt auf der Kohle durch die Löthrohrflamme reduciren, es bildet sich der charakteristische Antimonrauch. Ueber andere Trennungsmethoden dieser Metalle siehe Bd. I. pag. 346 und 390.

In der Lösung der zu analysirenden Substanz können nach Entfernung der Metalle der ersten und zweiten Gruppe, noch Verbindungen der folgenden Gruppen enthalten sein. Man erfährt diess durch Verdampfen einer kleinen Probe. Bleibt kein Rückstand, so ist die Untersuchung zu Ende; bleibt ein feuerbeständiger Rückstand, so muss sie weiter fortgesetzt werden. Eine saure Lösung, in der Schwefelwasserstoff keine Fällung bewirkte, ist gleichfalls mit den weiteren Reagentien zu behandeln. Man stumpft zunächst durch Neutralisiren mit Ammoniak die früher zugesetzte freie Säure ab, und fügt hierauf gleichgiltig ob schon Ammoniak eine Fällung bewirkte oder nicht, Schwefelammonium hinzu. Entsteht ein Niederschlag, so kann derselbe die Schwefelverbindungen des Kobalts, Nickels, Eisens, Mangans und Zinks, ferner Thonerde, Chromoxyd, endlich phosphorsaure, klesaurer und borsaurer alkalischer Erden enthalten. Um ihn zu analysiren sammelt man ihn auf einem Filter, wäscht ihn bei Abschluss der Luft anfangs mit schwefelammoniumhaltigem, dann mit reinem Wasser aus und löst ihn dann in sehr verdünnter Salzsäure. Ist Schwefelnickel und Schwefelkobalt zugegen, so bleibt ein schwarzer Rückstand, im Gegentheile löst sich alles auf. Die salzsaure Lösung wird zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs erwärmt, dann, um das Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln, mit Salpetersäure oxydirt. Eine Probe dieser Lösung prüft man hierauf mit Schwefelsäure, ist Baryt, Strontian oder Kalk (in erheblicher Menge) vorhanden, so entsteht ein Niederschlag. Um nun diese Basen aus dem Bereiche der Untersuchung zu schaffen, versetzt man die gesammte salzsaure Lösung mit Schwefelsäure und filtrirt die gefällten schwefelsauren alkalischen Erden ab. Das Filtrat wird mit Salmiak und überschüssigem Ammoniak versetzt. Eisenoxyd, Thonerde, Chromoxyd (welches sich schon durch eine grüne Färbung der Lösung verräth), so wie phosphorsaure Magnesia fallen nieder, dagegen bleibt Mangan

und Zink in der ammoniakalischen Flüssigkeit gelöst. Man trennt den Niederschlag von der Flüssigkeit, wäscht ersteren und digerirt ihn dann mit Kalilauge, welches die Thonerde und das Chromoxyd auflöst, das Eisenoxyd aber und die etwa vorhandene Bittererde (der die Phosphorsäure durch das Kali grösstentheils entzogen wurde) ungelöst lässt. Die alkalische Lösung lässt beim Kochen Chromoxyd fallen und scheidet nach Zusatz von Salmiak die Thonerde aus, welche in Salzsäure zu lösen und mit molybdänsaurem Ammoniak auf die Gegenwart von Phosphorsäure zu prüfen ist. Das ungelöst gebliebene Eisenoxyd erkennt man schon an der rostbraunen Färbung, um in demselben eine allfällige Beimengung von Bittererde zu entdecken, löst man es in Salzsäure, fügt zur Lösung Weinsäure, und dann Ammoniak im Ueberschuss nebst phosphorsaurem Natron; ein weisser Niederschlag aus phosphorsaurer Magnesia Ammoniak bestehend, gibt die Bittererde zu erkennen.

Die ammoniakalische Flüssigkeit, aus welcher die eben erwähnten Basen durch das überschüssige Ammoniak abgeschieden wurden, kann noch Zink und Mangan enthalten; fügt man Kalilauge zu, so wird Manganoxydul gefällt, das sich an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff in Manganoxyd verwandelt und braun färbt. Das Zink wird in der alkalischen Lösung durch Schwefelammonium nachgewiesen, das weisses Schwefelzink niederschlägt.

Der schwarze Rückstand, welcher beim Auflösen der Schwefelmetalle der dritten Gruppe in verdünnter Salzsäure ungelöst blieb, wird in Königswasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak übersättigt, Nickel ertheilt derselben eine pflaumenblaue, Kobalt eine rosenrothe Färbung, bei Gegenwart von beiden Basen verschwindet die charakteristische Farbe; man kann aber aus der mit Salmiak versetzten Lösung das Nickeloxyd durch Kali als apfelgrünen Niederschlag fällen, während das Kobalt gelöst bleibt und sein Dasein nach Zusatz von Schwefelammonium durch einen schwarzen Niederschlag zu erkennen gibt.

Die alkalischen Erden: Kalk, Baryt und Strontian, welche als schwefelsaure Salze aus der salzsauren Lösung der Schwefelmetalle niedergeschlagen wurden, behandelt man mit viel Wasser, um den schwefelsauren Kalk in Lösung zu bringen und in dieser durch Kleesäure nachweisen zu können. Den ungelöst gebliebenen Rückstand kocht, oder besser schmilzt man mit kohlensaurem Kali zusammen, entfernt aus der geschmolzenen Masse durch Ausziehen mit

Wasser das Alkali, und löst hierauf den als kohlen saure Salze abge-
schiedenen Baryt und Strontian in Salzsäure auf, um ihn, wie sogleich
angegeben wird, weiter prüfen zu können.

Nachdem die Metalle der dritten Gruppe und die etwa mit ge-
fällten alkalischen Erden geprüft sind, geht man zur Untersuchung der
alkalischen Erden über. Man findet sie in der Flüssigkeit, aus welcher
durch Ammoniak und Schwefelammonium die Metalle der dritten Gruppe
ausgeschieden wurden. Man ermittelt zunächst durch Verdampfen einer
Probe auf Platinblech, ob überhaupt noch feuerbeständige Verbindungen
vorhanden seien. Fällt diese Probe bejahend aus, so wird die Lösung
mit kohlen saurem Ammoniak unter Zusatz von etwas Ammoniak
übersättigt und zur Entfernung der etwa vorhandenen freien Kohlen-
säure gelinde erwärmt. Der hierbei auftretende Niederschlag kann Ba-
ryt, Strontian und Kalk enthalten. Die Magnesia bleibt in Lösung,
da die Gegenwart der ammoniakalischen Salze ihre Fällung verhindert.
Man filtrirt diese von dem Niederschlage ab; um zu erfahren, welche
der genannten Basen oder ob alle drei in letzterem enthalten seien,
theilt man denselben in zwei Theile, den einen behandelt man mit
sehr verdünnter Schwefelsäure, den andern löst man in Salz-
säure. Die schwefelsaure Lösung versetzt man mit Kleesäure und
Ammoniak, eine Fällung deutet auf Kalk. Die salzsaure Lösung
wird mit Kieselfluss säure auf Baryt, und wenn kein Niederschlag
entstand, oder derselbe abfiltrirt wurde, mit Gypswasser auf Stron-
tian geprüft.

Die von den gefällten kohlen sauren alkalischen Erden abfiltrirte
Lösung ist noch auf Magnesia, Kali und Natron zu prüfen. Man
versetzt einen Theil derselben mit phosphorsaurem Natron, ent-
steht ein Niederschlag, so ist die Anwesenheit von Magnesia dargethan.
Den übrigen Theil dampft man ein und erhitzt den trockenen Rück-
stand, um die ammoniakalischen Salze zu verflüchtigen, den ausge-
glühten Rückstand kann man, wenn keine Magnesia zugegen war,
sogleich auf Kali und Natron prüfen. Man löst einen Theil desselben
in möglichst wenig Wasser und versetzt ihn mit Weinsäure oder
Platinchlorid, um die Gegenwart von Kali nachzuweisen; den an-
deren Theil des Rückstandes bringt man in die befeuchtete Oese eines
Platindrahtes, und lässt darauf die äussere Löthrohrflamme wirken, ist
diese rein violett gefärbt, so ist nur Kali vorhanden, ist dagegen
die Farbe der Flamme gelb, so deutet diese die Anwesenheit von
Natron an.

War Magnesia vorhanden, so muss zunächst diese aus dem Bereiche der Untersuchung gebracht werden, um die Alkalien mit Zuverlässigkeit entdecken zu können. Enthält die zu prüfende Substanz keine Schwefelsäure, so wird bei der Verjagung der ammoniakalischen Salze durch Glühen auch die Magnesia durch Verlust ihrer Säure (Salpetersäure, Chlor) in eine in Wasser unlösliche Modification überführt, im Gegentheile muss dieselbe aus der Lösung, welche nach der Ausfällung der übrigen alkalischen Erden durch kohlen-saures Ammoniak abfiltrirt wurde, durch Zusatz von Barytwasser von den Alkalien getrennt werden; man filtrirt den aus schwefelsaurem Baryt und Magnesiahydrat bestehenden Niederschlag ab, fällt hierauf den überschüssig zugesetzten Baryt mit Schwefelsäure, filtrirt wieder ab, dampft die klare Lösung ein, trocknet und glüht den Rückstand, und prüft dann auf Kali und Natron, wie oben angegeben wurde.

Das Ammoniak kann in der Lösung, welche zum Nachweis aller übrigen Basen gedient hat, nicht aufgesucht werden, weil in diese Lösung stets mit Ammoniak und seinen Verbindungen reagirt wurde. Man nimmt eine besondere Probe der zu prüfenden Substanz und reibt sie mit Kalilauge oder Kalk zusammen. Es entwickelt sich Ammoniak, das sich sowohl durch seinen Geruch, als durch die alkalische Reaction auf feuchtes rothes Lakmuspapier, so wie durch die weissen Nebel zu erkennen gibt, welche es bei Annäherung eines mit Salzsäure befeuchteten Glasstabes bildet.

Anmerkung. Durch das Einhalten des eben angegebenen systematischen Ganges bei Aufsuchung der Basen wird man nicht leicht einen Bestandtheil übersehen, damit aber die Untersuchung nicht fehlerhaft werde, sind noch folgende Cautelen zu beachten:

1. Muss die Fällung der Metallgruppen vollständig geschehen, man darf daher mit dem Zufügen des Reagens nicht früher aufhören, als bis keine Fällung mehr erfolgt. Man begnüge sich dabei nicht mit einer approximativen Schätzung, sondern man überzeuge sich durch eine kleine abfiltrirte Probe, ob das Reagens noch einen Niederschlag bewirke, oder ob bereits dasselbe in genügender Menge zugesetzt sei.

2. Die auf dem Filter gesammelten Schwefelmetalle oxydiren sich so lange sie feucht sind sehr leicht, man muss daher den Luftzutritt durch Bedecken des Filtrirtrichters mit einer Glasplatte abhalten und das Waschen mit schwefelwasserstoff- oder schwefelammoniumhaltigem (bei den Metallen der dritten Gruppe) Wasser vornehmen.

3. Das Auswaschen der Niederschläge muss vollständig sein, d. h. erst dann als genügend erkannt werden, wenn eine Probe des abfiltrirten Waschwassers beim Verdampfen keinen Rückstand lässt. Oft kann man sich das Waschen erleichtern,

wenn man den Niederschlag so lange es angeht in seinem Gefässe wäscht, und durch Decanthiren die jedesmal aufgegossene Flüssigkeit wegschafft.

4. Ist ein Niederschlag durch ein Lösungsmittel zu trennen, z. B. die Metalle der zweiten und ersten Gruppe, oder das Schwefelnickel und Schwefelkobalt von den übrigen Metallen der dritten Gruppe, so muss dasselbe wiederholt in Anwendung kommen, denn die Trennung kann erst dann als vollständig angesehen werden, wenn das Lösungsmittel nichts mehr von dem Niederschlage auszieht. Vernachlässigt man diese Vorsicht, so wird man mit den speciellen Reagentien oft Resultate erhalten, über deren Deutung man in Verlegenheit geräth.

Ausmittlung der Säuren.

Die Zusammenstellung der Säuren in bestimmte, durch ein gemeinsames Reagens von den übrigen unterscheidbare Gruppen lässt sich nicht so vollständig durchführen, wie diess bei den Basen möglich ist. Als allgemeine Reagentien werden das Chlorbaryum, das salpetersaure Silberoxyd und das Chlorcalcium (für organische Säuren) benützt. Diese allgemeinen Reagentien dienen aber nicht zur Trennung der Säuren in mehrere Gruppen, sondern bloss zur Nachweise, ob durch diese Reagentien fällbare Säuren vorhanden seien, ob nicht. Manche Säuren werden sogleich directe durch specielle Reagentien nachgewiesen.

Einige Säuren entdeckt man schon bei der Analyse der Basen, so z. B. die Säuren des Arsens durch ihre Fällbarkeit mit Schwefelwasserstoff, die Kohlensäure an dem Aufbrausen bei Zusatz von Salzsäure, Schwefelmetalle an dem Entweichen von Schwefelwasserstoff nach Zusatz der eben genannten Säure. Auch auf die Chromsäure wird man schon durch die gelbe oder rothe Farbe der Lösung und durch den Farbenwechsel aufmerksam, den Schwefelwasserstoff bei seinem Eintritt in die Flüssigkeit bewirkt. Organische Säuren entdeckt man häufig bei der Vorprüfung, wenn die Substanz im Glasröhrchen geglüht wird; es tritt Verkohlung und bei manchen (z. B. bei der Weinsäure Caramelgeruch) ein charakteristischer Geruch auf.

Zur Untersuchung auf Säuren müssen besondere Proben der zu analysirenden Substanz genommen werden. Man bereite sich stets eine wässerige Lösung. Substanzen, die in Wasser unlöslich sind, werden mit Salzsäure oder Salpetersäure zu lösen versucht. Selbstverständlich kann man in einer sauren Lösung jene Säure nicht aufsuchen, welche als Lösungsmittel benützt wurde; man hat um Gewissheit zu erlangen,

ob auch diese zugegen sei, eine Probe der Substanz in einer anderen Säure, z. B. wenn man nach Chlor sucht in Salpetersäure zu lösen. Wichtig ist es bei der Untersuchung auf Säuren zu wissen, ob die Lösung Ammoniaksalze enthalte, ob nicht. Ammoniaksalze, insbesondere Salmiak verhindern nämlich in ähnlicher Weise, wie bei den Basen, die Fällbarkeit mehrerer Säuren durch Chlorbaryum, salpetersaures Silberoxyd und Chlorcalcium. Insbesondere sind es die Phosphorsäure, die Borsäure (auch die Säuren des Arsens), ferner die Kleesäure, Weinsäure, Citronensäure, welche durch Baryt und Silbersalze nicht gefällt werden, wenn grössere Mengen ammoniakalischer Salze vorhanden sind. Gestattet es die Beschaffenheit der Säure die ammoniakalischen Salze durch Erhitzen wegzuschaffen, so ist diess immer zu thun, z. B. bei der Borsäure; kann man aber die Säure in eine unlösliche Verbindung überführen, so wird es oft nützlich sein, in dieser Art die eine oder andere Säure wegzubringen, z. B. wenn es sich bloss darum handelt, die Gegenwart des Arsens nachzuweisen, ohne dass man zu bestimmen hat, ob es als arsenige oder Arsensäure zugegen sei, so fällt man das Arsen mit Schwefelwasserstoff aus und verzichtet auf die Fällung mit Baryt oder Silberlösung. Wo die Ammoniaksalze nicht entfernt werden können, muss man auf die Anwendung der allgemeinen Reagentien verzichten und bloss mit den charakteristischen Reagentien einzelne Proben der Substanz prüfen.

Chlorbaryum fällt aus völlig neutralen Lösungen die Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure, Borsäure, die Säuren des Arsens, die Chromsäure, ferner die Kleesäure, Weinsäure, Citronensäure. Die Verbindung des Baryts mit Schwefelsäure ist in Säuren unlöslich, alle übrigen Säuren bilden damit lösliche Verbindungen. Man kann daher erstere Säure sehr leicht von allen übrigen durch dieses Verhalten unterscheiden; dadurch wird Baryt ein charakteristisches Reagens auf Schwefelsäure, wogegen er die übrigen Säuren nur im Allgemeinen erkennen lässt.

Salpetersaures Silberoxyd fällt aus neutralen Lösungen: Chlor, Brom, Jod, Cyan, Schwefel, ferner Phosphorsäure, Borsäure, Kohlensäure, die Säuren des Arsens, Chromsäure, Kleesäure, Weinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure und Benzoesäure. Von diesen Niederschlägen sind das Chlor-, Brom-, Jod-, Cyan- und das Schwefelsilber in kalter Salpetersäure (Schwefelsilber wird von concentrirter Salpetersäure angegriffen) unlöslich, alle anderen sind löslich; einige von ihnen zeichnen sich durch eine

charakteristische Färbung aus, so die Chromsäure, die einen purpurrothen, die Arsensäure, welche einen rothbraunen, die Phosphorsäure und arsenige Säure, die einen eigelben Niederschlag erzeugen. Es lassen sich dadurch für die Anwesenheit mehrerer dieser Säuren bestimmte Anhaltspunkte gewinnen.

Chlorcalcium fällt dieselben Säuren, welche Chlorbaryum niederschlägt, aber einige Kalkverbindungen zeigen unter gewissen Umständen ein so eigenthümliches Verhalten, dass man sie zur Charakteristik einzelner Säuren sehr wohl benützen kann.

Hat man also eine Substanz auf die in ihr enthaltenen Säuren zu prüfen, so bereite man sich vorerst eine wässerige Lösung; ist die Substanz in Wasser unlöslich, so löst man sie in Salz- oder Salpetersäure auf und versetzt einen Theil dieser sauren Lösung, insbesondere wenn man auf organische Säuren zu prüfen hat, mit überschüssigem kohlen-sauren Kali und kocht einige Zeit, um die unlösliche Salze bildenden Basen als kohlen-saure Verbindungen zu fällen, die Säuren dagegen an das Alkali zu binden. Die alkalische Flüssigkeit filtrirt man vom Niederschlage ab, neutralisirt sie vorsichtig mit derselben Säure, mit welcher man die Substanz gelöst hatte, denn nur in dieser Form eignet sie sich dann zur weiteren Analyse. Eine Probe der wässerigen Lösung prüft man hierauf mit salpetersaurem Silberoxyde, eine zweite mit Chlorbaryum. Entstehen durch diese beiden Reagentien Niederschläge, so können einige oder alle der oben genannten Säuren zugegen sein. Man setzt zu dem Silber-niederschlag Salpetersäure, zum Baryt-niederschlag Salzsäure. Erfolgt vollständige Lösung, so ist kein Chlor-, Brom-, Jod-, Cyansilber gefällt und kein schwefelsaurer Baryt gebildet worden; es ist sonach in der Substanz weder Schwefelsäure noch Chlor u. dgl. vorhanden. Ist dagegen der Niederschlag theilweise oder ganz ungelöst geblieben, so ist die Gegenwart der Schwefelsäure mit Bestimmtheit nachgewiesen, die des Chlor, Brom, Jod, Cyan angedeutet. Um diese zu entdecken, versetzt man den Silber-niederschlag mit Ammoniak, Jodsilber bleibt ungelöst, Chlor-, Brom- und Cyansilber werden gelöst. Man säuert die ammoniakalische Lösung mit Salpetersäure an, um die gelösten Silberverbindungen wieder zu fällen. Die Anwesenheit des Cyans erkennt man in diesem Niederschlage, wenn man denselben trocknet, und dann in einem engen Glasröhrchen glüht; es entweicht Cyan, das angezündet mit purpurrother Flamme brennt, gleichzeitig scheidet sich Paracyan-silber als schwarze Masse ab. Behandelt man die geglühte Masse

mit Salpetersäure, so bleibt Chlor- und Bromsilber noch ungelöst. Setzt man demselben in einer engen Glasröhre Chlorwasser zu, so färbt sich die Flüssigkeit bei Anwesenheit von Brom rothbraun.

Zur Entdeckung der übrigen Säuren, welche aus neutralen Lösungen durch Baryt- oder Silberlösung gefällt, aber in freier Säure gelöst werden, macht man besondere Proben. Die Kohlensäure verräth sich an dem Aufbrausen, welches beim Uebergiessen des Silber- oder Barytniederschlags auftritt. Die Borsäure erkennt man an der spargelgrünen Färbung der Alcoholflamme, wenn man eine Probe der Substanz mit Schwefelsäure, und dann mit Weingeist versetzt und letzteren angezündet hat. Nur Kupfersalze könnten bei dieser Reaction täuschen, indem sie ebenfalls die Alcoholflamme grün färben; es müsste in einem solchen Falle vorerst das Kupfer durch Schwefelwasserstoff entfernt werden. Uebrigens ist die Borsäure auch an der braunen Färbung des Curcumaepapieres nachzuweisen, das man in eine mit Salzsäure angesäuerte Probe der aufgelösten Substanz taucht. Die Phosphorsäure entdeckt man am sichersten durch molybdänsaures Ammoniak, indem man eine mit Salpetersäure angesäuerte Probe der Substanz in das Reagens gibt und die Mischung erwärmt (vergl. Bd. I. pag. 132). Indess ist dieses Reagens nur zuverlässig, wenn weder Borsäure noch die Arsensäuren zugegen sind. In letzterem Falle müssten vorerst die Arsensäuren durch Schwefelwasserstoff entfernt und als Reagens schwefelsaure Bittererde zur Entdeckung der Phosphorsäure gewählt werden. Die Probeflüssigkeit versetzt man mit Salmiak (um die Fällung etwa vorhandener Borsäure zu hindern), dann mit Ammoniak, und setzt hierauf das Reagens zu; es entsteht bei Anwesenheit von Phosphorsäure ein weisser Niederschlag. Die Kleesäure entdeckt man in der wässrigen Lösung mittelst Gypswasser; es entsteht ein krystallinischer, in Essigsäure unlöslicher Niederschlag. Reagirt die Lösung sauer, so muss sie früher mit Ammoniak neutralisirt und falls hierbei ein Niederschlag entstände, derselbe in Essigsäure gelöst werden. Die Salpetersäure entdeckt man an einer besonderen Probe, die mit einem Krystall von Eisenvitriol und überschüssiger concentrirter Schwefelsäure versetzt wird. Bei Anwesenheit von Salpetersäure färbt sich der Eisenvitriol braun, und meist füllt sich die Glasröhre mit rothem Dampfe. Auf Essigsäure prüft man eine Probe der zu untersuchenden Substanz, indem man dieselbe mit Weingeist und concentrirter Schwefelsäure versetzt, dann erwärmt; es entwickelt sich der Geruch nach Essigäther. Die

Ameisensäure reducirt Silberlösung gewöhnlich schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen, zugleich entwickelt sich (in Folge der Oxydation der Ameisensäure) Kohlensäure. Um die Weinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure, Bernsteinsäure und Benzoessäure zu entdecken, macht man eine Probe der bereiteten Lösung durch Zusatz von Ammoniak schwach alkalisch, filtrirt einen etwa entstandenen Niederschlag ab, der aus wein- und kleesaurem Kalk bestehen kann, setzt Chlorcalciumlösung zu, schüttelt und lässt einige Zeit stehen; entsteht ein Niederschlag, so filtrirt man ihn von der übrigen Flüssigkeit, die dann noch auf die anderen Säuren zu prüfen ist, ab, und digerirt ihn dann mit kohlenstofffreier kalter Kalilauge; es löst sich in derselben der weinsaure Kalk auf, man filtrirt und bringt die klare Flüssigkeit zum Kochen, bildet sich hierbei ein gallertartiger Niederschlag, der beim Erkalten wieder verschwindet, so ist die Gegenwart von Weinsäure dargethan. Die Flüssigkeit, aus welcher Chlorcalcium kleesauren und weinsauren Kalk gefällt hat, versetzt man mit Weingeist; entsteht ein Niederschlag, so kann derselbe Aepfelsäure und Citronensäure enthalten; entsteht keiner, so ist noch die Anwesenheit von Benzoessäure und Bernsteinsäure möglich. Den Niederschlag sammelt man, wäscht ihn mit Weingeist, löst ihn in sehr wenig Salzsäure, filtrirt, gibt bis zur schwach alkalischen Reaction Ammoniak hinzu und kocht; entsteht ein Niederschlag, so ist Citronensäure zugegen, deren Kalkverbindung in heissem Wasser weniger als in kaltem löslich ist. Man filtrirt kochend heiss denselben ab und sucht in dem Filtrate die Aepfelsäure auf, indem man dasselbe wieder mit Alcohol versetzt und so den äpfelsauren Kalk niederschlägt. Man kann zur Constatirung den Kalkniederschlag in Wasser lösen und mit essigsaurem Bleioxyd fällen. Erwärmt man das äpfelsaure Bleioxyd unter Wasser, so schmilzt es noch unter dem Siedepunkt des Wassers zu einer harzigen Masse. Die Bernsteinsäure und Benzoessäure findet man in der Flüssigkeit, aus welcher durch Chlorcalcium die übrigen Säuren gefällt wurden; man erwärmt sie bis der zugesetzte Weingeist verjagt ist, neutralisirt genau mit Salzsäure und fügt Eisenchlorid zu, welches beide Säuren fällt. Man wäscht den Niederschlag und digerirt ihn mit Ammoniak, welches dem Eisenoxyd grösstentheils die beiden Säuren entzieht. Die ammoniakalische Lösung wird eingedampft und der eine Theil mit Chlorbaryum und Weingeist auf Bernsteinsäure geprüft; entsteht kein Niederschlag, so ist diese Säure nicht vorhanden. Die Benzoessäure wird unter diesen Um-

ständen nicht gefällt, man entdeckt sie in einem anderen Theile der eingedampften ammoniakalischen Lösung, indem man dieselbe mit Salzsäure versetzt; es entsteht eine milchige Trübung, aus der sich Krystallnadeln ansetzen, die Trübung verschwindet auf Zusatz von Weingeist. Hat man die Substanz nicht in Wasser, sondern nur in Säuren lösen können, so findet man die Benzoesäure in dem ungelöst gebliebenen Rückstande, der getrocknet und auf Platinblech unter Entwicklung von nach Benzoe riechenden Dämpfen sich verflüchtigt.

Untersuchung der in Wasser und Säuren unlöslichen Verbindungen.

Ist eine Substanz vom Wasser oder von Säuren (mit Einschluss des Königswassers) nicht oder nur theilweise gelöst worden, so kann der ungelöst gebliebene Rückstand nur aus den unlöslichen schwefelsauren alkalischen Erden, aus schwefelsaurem Bleioxyd, Chlorblei und Chlorsilber, so wie aus Verbindungen der Kieselerde mit Metalloxyden oder aus freier Kieselerde bestehen (auf die seltener vorkommenden in Wasser und Säuren unlöslichen Verbindungen wird nicht Rücksicht genommen); ausserdem Schwefel, Kohle, Sand u. dergl. enthalten. Um denselben auf seine Bestandtheile vorläufig zu prüfen, befeuchtet man eine Probe mit Schwefelammonium; färbt sie sich schwarz, so ist ein schweres Metall (Silber, Blei) zugegen, bleibt sie weiss, so hat man Grund nur das Vorhandensein von Silicaten oder von alkalischen Erden zu vermuthen. In beiden Fällen hat man die Aufgabe die Substanz in Verbindungen überzuführen, in welchen sie aufgelöst und den Reagentien zugänglich gemacht werden können. Man bewirkt diess entweder durch anhaltendes Kochen der Substanz in kohlen-saurer Kali- oder Natronlösung, und wenn diess unzureichend ist, durch Zusammenschmelzen der Substanz mit einem Gemisch aus drei Theilen trockenem kohlen-sauren Natron und vier Theilen trockenem kohlen-sauren Kali. Hierbei werden die unlöslichen Verbindungen in kohlen-saure Salze verwandelt, indem die Schwefelsäure an das Alkali tritt. Nur das Chlorsilber, die Kieselerde und die Silicate widerstehen beim Kochen mit kohlen-saurem Natron oder Kali fast vollständig der Zersetzung, filtrirt man daher die alkalische Lösung von den kohlen-sauren Salzen ab, so bleibt diesen noch unzersetztes Chlorsilber und die Silicate, so wie die freie Kieselerde beigemengt. In der alkalischen Lösung lässt sich die Schwefelsäure nach der Neutralisation mit

Salzsäure durch Barytlösung nachweisen. Die auf dem Filter gebliebenen kohlensauren Salze werden, nachdem sie gut gewaschen wurden, in verdünnter Salpetersäure gelöst; Chlorsilber, Kieselerde und Silicate bleiben als ungelöster Rückstand. Man fällt aus der salpetersauren Lösung zuerst durch Schwefelammonium das Blei, und sucht dann nach dem oben angegebenen Verfahren die alkalischen Erden zu bestimmen. Das Chlorsilber lässt sich durch Ammoniak von den Silicaten und von der Kieselerde trennen, aus der ammoniakalischen Lösung durch Salpetersäure fällen und durch Zink oder Eisen unter Wasser in seine Bestandtheile zerlegen. — Hat man die Substanz mit den kohlensauren Alkalien zusammenschmolzen, so zieht man die erkaltete Masse mit Wasser aus; die Lösung enthält die Schwefelsäure und die Kieselerde, letztere scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure in gelatinösen Flocken aus. Der Rückstand enthält das Silber im regulinischen Zustande, das Bleioxyd und die alkalischen Erden als kohlensaure Salze; man löst in Essigsäure, wo das Silber ungelöst bleibt, fällt aus der essigsauen Lösung das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff, und sucht dann auf die alkalischen Erden nach der bereits angegebenen Methode.

38.83	32.42	Ca	Kalk
17.70	0.00	C	Kohlensäure
386.00	21.72	Ca	Kalk
150.19	12.60	Si	Kieselerde
341.02	27.57	Si	Kieselerde
327.44	23.00	Si	Kieselerde
309.77	20.52	Si	Kieselerde
301.94	21.36	P	Phosphor
1538.72	92.84	Fe	Eisen
1520.00	100.00	Fe	Eisen
100.00	10.00	S	Schwefel
300.00	100.00	Ag	Silber
1219.70	100.00	Ag	Silber
22.32	27.72	Si	Kieselerde
172.00	14.00	Y	Yttrium
212.03	49.07	Si	Kieselerde
11.50	1	H	Wasserstoff
3500.00	308	H	Wasserstoff
100.00	32.00	Na	Natrium
122.50	28.00	Na	Natrium