

Qualitative Analyse.

Die chemische Analyse ist ein spezieller Zweig der angewandten Chemie. Ihr Ziel ist die Zerlegung zusammengesetzter Körper und die Ermittlung der einfacheren Bestandtheile derselben. Wird bei der Analyse nur auf die Art der Bestandtheile Rücksicht genommen, so ist die Analyse eine qualitative; geschieht jedoch die Ermittlung der Bestandtheile einer Substanz zugleich auch mit Rücksicht auf deren Vorhandensein nach Maass oder Gewicht, so ist die Analyse eine quantitative. Vorläufig soll in den Kreis unserer Betrachtung nur die qualitative Analyse gezogen werden. —

Die Ausführung der qualitativen Analyse geschieht im Allgemeinen in der Weise, dass man den zu untersuchenden Körper mit in ihrer Wirkung bekannten Stoffen (den Reagentien) zusammenbringt und aus den dabei auftretenden, deutlich wahrnehmbaren Veränderungen (Reactionen) auf das Vorhandensein, oder aus dem Ausbleiben solcher Veränderungen auf die Abwesenheit bestimmter Körper oder Körperklassen schliesst. — Es ist nach dem Gesagten ganz selbstverständlich, dass Analysen nur dann mit Erfolg werden ausgeführt werden können, wenn sich der Untersuchende eine genaue Kenntniss der Reagentien nach ihren Eigenschaften und ihren Wirkungen verschafft hat. Hierzu genügt nicht etwa eine blosse theoretische Kenntniss der einschlägigen Reactionen, es ist vielmehr absolut erforderlich, dass jeder Analysirende sämtliche Reactionen vorher practisch selbst angestellt hat. Nicht in allen Fällen nämlich tritt eine Reaction, welche für einen Körper angegeben ist, mit absoluter Sicherheit ein; sehr oft ist es nöthig, eine ganze Reihe von Bedingungen zu schaffen, durch welche erst der Eintritt der Reaction ermöglicht ist. Diese genaue Kenntniss der näheren Umstände, unter welchen eine Reaction stattfindet, lässt sich nur durch practische Uebung erreichen; aus diesem Grunde ist dem vorliegenden Abschnitt die Besprechung der allgemeinen Chemie vorangestellt. Am Schlusse jedes einzelnen der vorbesprochenen Elemente sind die für dieses und seine wichtigsten Verbindungen

characteristischen Reactionen angegeben; des Lernenden unumgängliche Pflicht ist es, diese Reactionen wiederholt anzustellen, ihre Bedingungen zu ermitteln und die gemachten Erfahrungen im Gedächtniss festzuhalten. Einige Beispiele werden das oben Gesagte zweckmässig erläutern. — Schwefelwasserstoff fällt aus sauren Antimonlösungen rothes Schwefelantimon; es ist jedoch damit nicht gesagt, dass beim Ausbleiben dieses Niederschlages die Abwesenheit von Antimonverbindungen bewiesen wäre. Der geübte Chemiker weiss, dass das Schwefelantimon in starker Salzsäure löslich ist, dass also bei Anwesenheit von viel Salzsäure ein solcher Niederschlag überhaupt nicht entstehen kann. Er wird daher bei Untersuchung stark saurer Flüssigkeiten auf Antimonverbindungen die Hauptmenge der Säure vorher entweder durch Verdampfen verjagen, oder durch Neutralisiren mit Alkali unschädlich machen. — Kali- oder Natronhydrat fällen aus Zinksalzlösungen weisses Zinkhydroxyd $Zn(OH)_2$; da sich jedoch dieser Niederschlag in einem Ueberschuss des Kali- oder Natronhydrates auflöst, so könnte trotz Anwesenheit einer Zinkverbindung die Flüssigkeit klar bleiben, wenn man auf einmal eine bedeutende Menge dieser Alkalien zusetzte. Der Analytiker muss sich daher bewusst sein, dass er in diesem Falle das Reagens mit Vorsicht zuzusetzen hat. — Weinsäure giebt mit Kaliumsalzen einen weissen Niederschlag von saurem Kaliumtartrat. Indessen ist zur Bildung dieser Verbindung das Vorhandensein eines Ueberschusses von Weinsäure erforderlich, da das neutrale Kaliumtartrat zu den leicht löslichen Körpern gehört. Analoge Verhältnisse lassen sich fast bei allen Reactionen beobachten.

Bei einer Analyse kann es sich entweder bloß darum handeln, die Anwesenheit oder Abwesenheit eines bestimmten Körpers zu erweisen, oder aber festzustellen, welche Zusammensetzung eine beliebige Substanz hat. Der erstere, einfachere Fall wird sich meist erledigen lassen, indem man die für den betreffenden Körper angegebenen Reactionen anstellt; ist beispielsweise festzustellen, ob Natriumsulfat Chloride enthält, so wird ein auf Zusatz von Silbernitrat entstehender weisser, in Salpetersäure unlöslicher, in Ammoniak aber löslicher Niederschlag uns in einfachster Weise darüber Aufschluss geben. Viel verwickelter gestaltet sich die Sache aber, wenn man eine Substanz von unbekannter Zusammensetzung auf ihre einzelnen Bestandtheile zu prüfen hat. Es würde ausserordentlich mühevoll sein, in roher empirischer Weise Reactionen auf die möglichen Bestandtheile anzustellen, auch würde dies Verfahren nicht das gewünschte Resultat geben, da in vielen Fällen eine Reaction die andere verdeckt. Unter diesen Umständen lässt sich das gesteckte Ziel nur durch eine auf wissenschaftlicher Grundlage basirende, streng geregelte Untersuchung erreichen, welche es sich zur Aufgabe macht, sämtliche Bestandtheile eines Körpers mit unzweideutiger Gewiss-

heit zu ermitteln und dabei möglichst keinen zu übersehen. Wäre der Anfänger einer solchen Aufgabe gegenüber sich selbst überlassen, so würde er sehr bald zu der Erkenntniss kommen, dass diese eine ungemein schwierige und nur bei der genauesten Kenntniss der Eigenschaften der in Frage kommenden Elemente und ihrer Verbindungen zu lösen ist. Durch die Arbeit eines Jahrhunderts ist sie jedoch wesentlich erleichtert worden, indem Forschung und Praxis ihre Erfahrungen zu Wegweisern vereinigt haben, an deren Hand sich das Ziel relativ leicht erreichen lässt. Ein solcher Wegweiser wird ein „Gang für die chemische Analyse“ genannt. Der Gang ist nicht etwa ein Verfahren, das unter allen Umständen eingehalten werden muss, es ergibt sich das schon daraus, dass es verschiedene Gänge giebt, es ist nur eine Anleitung, wie man eine Analyse erfahrungsmässig practisch ausführt. Der Geübte wird sehr bald erkennen, dass es oft nicht nachtheilig, in vielen Fällen sogar zweckmässig ist, eine planmässige Aenderung sich zu gestatten, für den Anfänger aber wird ein rationeller Gang stets eine sichere Stütze sein.

Die systematische Untersuchung einer Substanz pflegt im Allgemeinen in zweierlei Weise, nämlich auf trockenem und auf nassem Wege vorgenommen zu werden. Die erstere, auf trockenem Wege vorgenommene Untersuchung wird, weil sie der Untersuchung auf nassem Wege meist vorausgeht, wohl auch als Vorprüfung bezeichnet. Die Vorprüfungen sind ein integrierender Bestandtheil einer Untersuchung; in richtiger Weise angestellt, geben sie stets wichtige Fingerzeige und sind geradezu als Ergänzung der Analyse auf nassem Wege anzusehen. Manche Elemente, z. B. Cobalt, die bei der Analyse auf nassem Wege leicht entgehen, werden durch die Vorprüfung mit unzweifelhafter Sicherheit festgestellt.

I. Vorprüfungen.

Ist das Untersuchungsobject eine trockene Substanz, so kann diese direct zur Anstellung der Vorprüfung benutzt werden. Lösungen werden auf dem Wasserbade oder Luftbade zur Trockne gedampft; die Vorprüfungen werden dann mit dem trockenen Rückstand angestellt.

a) **Flammenfärbungen.**

Viele Körper, in eine nicht leuchtende Flamme (Bunsen'scher Gasbrenner oder Spiritusflamme) gebracht, ertheilen dieser eine charakteristische Färbung. Zur Anstellung dieser Versuche eignen sich, wie die Praxis ergeben hat, am besten die Chloride der betreffenden Elemente, weil sie die flüchtigsten Verbindungen derselben sind. Zur Ausführung befeuchtet man einen gut aus-

geglühten, nicht zu starken Platindraht, der an seinem oberen Theile ösenförmig gebogen ist, mit conc. Salzsäure und bringt in die Oese etwas von der zu untersuchenden Substanz. Man hält nun das Drahtende mit der Substanz in die Flamme und beobachtet eine etwa entstehende Färbung derselben. Bei Mischungen von verschiedenen Substanzen kann man gewisse Bestandtheile bei einiger Uebung, namentlich wenn ihre Chloride verschiedene Flüchtigkeit besitzen, nebeneinander erkennen. So ist z. B. die grüne Baryumflamme noch lange sichtbar, wenn die Chloride der übrigen Elemente schon längst verflüchtigt sind. Die gelbe Natriumflamme verdeckt oft andere Färbungen, z. B. die violette Kaliumflamme. In diesem Falle kann die letztere trotzdem erkannt werden, wenn man die Flamme durch ein Cobaltglas oder Indigoprisma, welche das gelbe Natriumlicht zurückhalten, betrachtet.

Es färben die nicht leuchtende Flamme:

<i>Gelb</i>	<i>Rothgelb</i>	<i>Roth</i>	<i>Violett</i>	<i>Grün</i>	<i>Gelbgrün</i>	<i>Blau</i>
Natrium.	Calcium.	Strontium, Lithium.	Kalium.	Kupfer, Borsäure ¹⁾ , Phosphorsäure ¹⁾ .	Baryum.	Blei, Arsen, Antimon.

Der Platindraht ist vor jedem Versuche gut auszuglühen und zweckmässig in ein conc. Salzsäure enthaltendes Reagirrohr getaucht, aufzubewahren.

b) Verhalten der Metalloxyde gegen Phosphorsalz oder Borax.

Einige Metalloxyde ertheilen Glasflüssen eine charakteristische Färbung. Derartige Glasflüsse stellt man her, indem man an die Oese eines nicht zu starken, glühenden Platindrahtes etwas Phosphorsalz oder Borax befestigt und das Anhaftende in der Flamme zu einem durchsichtigen Glase schmilzt. Bringt man nun von der zu untersuchenden Substanz etwas auf die farblose, durch Erwärmen erweichte Perle und setzt dieselbe nacheinander der Oxydations- oder Reductionsflamme einer Gas- oder Spiritusflamme aus, so ergeben sich die in nachstehender Tabelle angeführten Färbungen der Perle. Diese Reactionen beruhen darauf, dass das Phosphorsalz ($\text{PO}_4\text{HNaNH}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) beim Erhitzen metaphosphorsaures Natrium (PO_3Na) liefert, welches sich mit gewissen Metalloxyden zu gefärbten Doppelverbindungen (der Orthophosphorsäure) vereinigt, z. B. $\text{PO}_3\text{Na} + \text{CuO} = \text{PO}_4\text{NaCu}$. Aehnlich wie Phosphorsalz verhält sich der Borax.

Am besten eignet sich zu diesen Versuchen die beistehend abgebildete Gasflamme eines Bunsen'schen Brenners.

Die drehbare Hülse e trägt, um das Flackern der Flamme zu vermeiden, den Kamin d' d. Man regulirt den Luftzutritt in der Weise, dass die leuchtende Spitze a b a entsteht. In einer solchen Flamme lassen sich nachstehende Haupttheile unterscheiden.

¹⁾ Liegen Salze der Borsäure oder Phosphorsäure vor, so müssen diese zur Erreichung der grünen Färbung mit conc. Schwefelsäure befeuchtet werden.

1. Der dunkle Kegel áááá, welcher das mit Luft gemengte noch nicht brennende Leuchtgas enthält.

2. Der Flammenmantel ácáb, welcher aus dem brennenden, mit Luft gemengten Leuchtgase besteht, und an diesem die leuchtende Spitze aba.

In diesen Theilen der Flamme liegen folgende sechs Reactionsräume.

1. Die Flammenbasis α , der kälteste Theil der Flamme, weil er der Abkühlung von allen Seiten, besonders auch durch den Brenner, am meisten ausgesetzt ist.

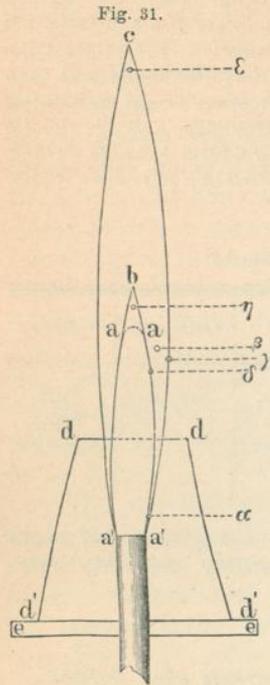
2. Der Schmelzraum β besitzt die höchste Temperatur, weil er gleichweit von den äusseren und inneren abkühlenden Schichten entfernt ist.

3. Der untere Oxydationsraum γ neben dem Schmelzraum am äusseren Saume der Flamme. Der Sauerstoff der Luft hat Zutritt zu diesem Theil der Flamme und wirkt oxydirend auf die dort befindlichen glühenden Körper.

4. Der obere Oxydationsraum ε wirkt aus gleichem Grunde oxydirend.

5. Der untere Reductionsraum bei δ enthält die unvollständigen Verbrennungsproducte des Leuchtgases; in diesen Theil der Flamme gebrachte Körper werden theils von diesen, theils vom Leuchtgase selbst reducirt.

6. Der obere Reductionsraum η , die leuchtende Spitze, enthält glühende Kohlepartikelchen, welche die reducirenden Wirkungen dieses Theiles der Flamme bedingen.



Farbe der Perlen	Mit Phosphorsalz		Mit Borax	
	in der Oxydationsflamme	in der Reductionsflamme	in der Oxydationsflamme	in der Reductionsflamme
Blau.	Cobalt, Kupfer (k.).	Cobalt.	Cobalt, Kupfer (k.).	Cobalt.
Grün.	Chrom (k.), Kupfer (h.).	Chrom (k.).	Chrom, Kupfer (h.).	Chrom, Eisen.
Violett.	Mangan.		Mangan.	
Roth.	Eisen (h. st. g.), Nickel (h.).	Eisen (h.), Kupfer (k. st. g.).	Eisen (h.), Nickel.	Kupfer (k.).
Gelb.	Eisen (h.), Silber (h.), Nickel (k.).	Eisen (h.).	Eisen.	
Gräu (trübe).		Silber, Blei, Wismuth, Antimon, Cadmium, Zink, Nickel.		Silber, Blei, Wismuth, Antimon, Cadmium, Zink, Nickel.

Farbe der Perlen	Mit Phosphorsalz		Mit Borax	
	in der Oxydations- flamme	in der Reductions- flamme	in der Oxydations- flamme	in der Reductions- flamme
<i>Farblos.</i>	Alkalien, Erden, Quecksilber, Blei, Wismuth, Antimon, Cad- mium, Zink, Zinn; Kiesel- säure giebt Skelett.	Alkalien, Erden, Mangan, Zinn; Kieselsäure giebt Skelett.	Alkalien, Erden, Quecksilber, Silber, Blei, Wismuth, Anti- mon, Cadmium, Zink, Zinn; Kieselsäure ohne Skelett.	Alkalien, Erden, Mangan, Zinn; Kieselsäure ohne Skelett.

k. = kalt, h. = heiss, st. g. = stark gesättigt.

c) Erhitzen im Glasröhrchen.

Man bringt die Substanz in ein einseitig zugeschmolzenes Glasröhrchen von schwer schmelzbarem Glase (Kaliglas) und erhitzt. Es können sich dabei nachstehende Reactionen ergeben, die zu den angegebenen Schlüssen berechtigen.

1. Es verkohlen: Die meisten organischen Substanzen, meist unter Entwicklung brenzlich riechender Dämpfe.

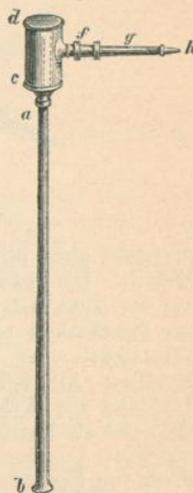
2. Es schmelzen: Die meisten Salze der Alkalien und viele Salze der alkalischen Erden.

3. Es sind flüchtig: Wasser, Jod, Schwefel, Verbindungen des Ammoniak, Quecksilber und Arsen; die flüchtigen Producte sind mit Lackmuspapier auf ihre Reaction zu untersuchen. Auf Quecksilberkügelchen ist mit der Lupe zu prüfen.

d) Verhalten vor dem Löthrohr auf Kohle.

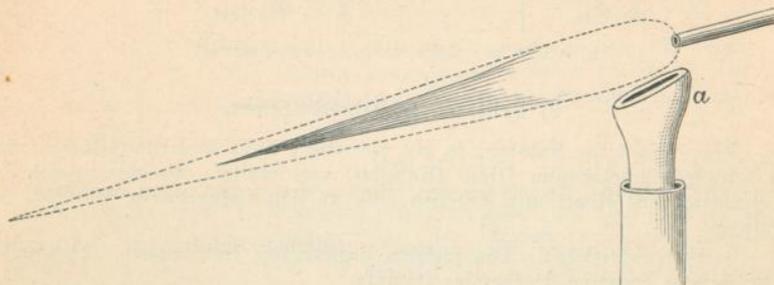
Das Löthrohr besteht aus einem Rohr a mit dem Mundstück b, einem kleinen Hohlraum (Windkasten) c d, dem Ansatz fg h, der bei h gewöhnlich eine Platinspitze trägt. Die Anwendung des Löthrohres beruht darauf, dass man mit Hilfe dieses Instrumentes die Flamme auf einen beliebigen Punkt hin wirken lassen kann; dabei hat man es vollkommen in der Hand, die Flamme oxydirend oder reducirend einwirken zu lassen, und zwar auf Phosphorsalzperlen, auf Substanzen auf Platinblech, am häufigsten jedoch auf Körper, denen ein Stück Holzkohle zur Unterlage dient. Mit diesem Instrument bläst man nun gegen eine Flamme. Gasflammen lässt man am besten mit Hilfe eines Einsatzes aus einem schiefen Spalt a austreten. Will man reducirend wirken, so bläst man nur schwach, indem man die Spitze des Löthrohres an den äusseren Rand der Flamme bringt (Fig. 33). Hat man dagegen die Absicht, oxydirend zu wirken, so hält man das Löthrohr etwas tiefer in die Flamme (Fig. 34) und bläst kräftiger. Die Wirkung der Reductionsflamme wird durch die Kohle unterstützt; ausserdem pflegt man die Substanz bisweilen noch mit Reducionsmitteln, z. B. Cyankalium, zu mischen. Das Löthrohrblasen erfordert eine gewisse Uebung. Es gelingt am besten, wenn man die Backen aufgeblasen erhält und zugleich

Fig. 32.



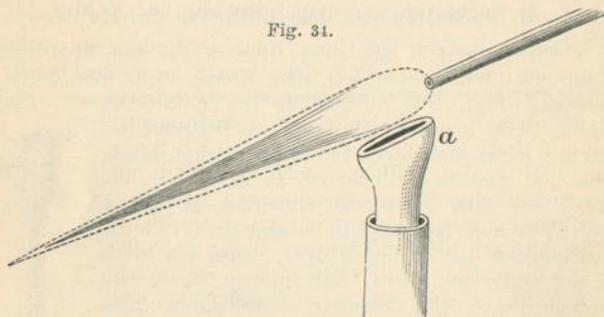
durch die Nase ruhig athmet. Die Ausführung der Löthrohrproben geschieht in der Weise, dass man mittels eines Messers in ein Stück lockere Holzkohle ein kleines Grübchen bohrt und in dieses die Substanz entweder unvermischt oder mit Soda oder mit Soda + Cyankalium gemischt einbettet. Um das Verstäuben zu vermeiden, pflegt man die Substanz, bezw. das Gemenge, vorher mit etwas Wasser zu einer steifen Paste anzurühren. Man lässt nun mittels des Löthrohres die Oxydationsflamme, bezw. die Reductionsflamme einwirken, bis die Masse in dem Grübchen gleichmässig geschmolzen ist. Nach dem Erkalten sticht man die Schmelze heraus, löst sie

Fig. 33.



durch sanftes Reiben in einem Mörser auf, schwimmt Kohlepartikelchen durch Aufgiessen von Wasser weg und sucht am Boden des Mörsers etwaige Metallkörner, die dann durch Hämmern auf Dehnbarkeit oder Sprödigkeit geprüft werden. Einige Metalle geben bei der Oxydation flüchtige Oxyde; dieselben lagern sich beim Löthrohrblasen als Beschläge in der Umgebung des Grübchens auf der Kohle ab. Die Farbe und Flüchtigkeit oder Nichtflüchtigkeit

Fig. 34.



derselben giebt meist einen sicheren Aufschluss über die Natur der vorliegenden Metalle. Um etwa erhaltene Metallkörner zu identificiren, behandelt man sie auf der Kohle mit der Oxydationsflamme und zieht dann mit Berücksichtigung der Dehnbarkeit oder Sprödigkeit der Metallkörner aus der Farbe und der Flüchtigkeit oder Nichtflüchtigkeit der Beschläge Schlüsse auf die Art des Metalles. Alle Schwefelverbindungen geben beim Glühen mit Soda vor dem Löthrohr auf Kohle eine „Hepar“ genannte Schmelze. In dieser ist der Schwefel als Natriumsulfid Na_2S enthalten. Bringt man eine solche Schmelze mit einem Tropfen Wasser auf eine blanke Silbermünze, so entsteht ein brauner Fleck von Schwefelsilber.

Es geben beim Glühen mit Soda oder Soda + Cyankalium im Reductionsfeuer:

Hepar	Knoblauchgeruch	Metallkorn mit Beschlag	
Alle Schwefelverbindungen	Die meisten Arsenverbindungen	Metall spröde.	Metall dehnbar.
		Antimon, Beschlag weiss, flüchtig. Wismuth, Beschlag braungeib.	Blei, Beschlag gelb.
Metallkorn ohne Beschlag		Beschlag ohne Metallkorn	Gefärbte Schmelze
Metall dehnbar, glänzend.	Metall grau, unerschmelzbar, magnetisch.	Zink weiss, heiss gelb, beim Erkalten wieder weiss. Cadmium braunroth.	Chrom gelb, Mangan grün.
Silber } weiss. Zinn } Kupfer, roth.	Eisen, Nickel, Cobalt.		

Als Ergänzung dieser Proben pflegt man die Substanz mit Cobaltnitrat befeuchtet auf der Kohle stark zu glühen. Man bekommt durch diese Reaction namentlich über einige Elemente, z. B. Thonerde, Magnesia, Aufschluss, die bei der vorhergehenden Operation sich nicht bestimmen liessen. Auch erhaltene Beschläge pflegt man mit Cobaltnitrat befeuchtet zu glühen. Dadurch wird z. B. der aus Zinkoxyd bestehende Beschlag aufs Schärfste erkannt.

Es geben beim starken Glühen mit Cobaltnitratlösung befeuchtet auf Kohle:	Blaues Glas	Blau, unerschmelzbare Masse	Grüne Masse	Fleischrothe Masse
	Phosphorsaure, kiesel-saure und borsaure Alkalien.	Thonerde, Kieselerde, Silicate, Phosphorsaure Eiden.	Zinkoxyd (gelbgrün), Zinnoxid (blaugrün), Antimonoxyd (schmutzig grün).	Magnesia.

e) Verhalten der trockenen Substanz beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure.

Man bringt die trockene Substanz in ein trockenes Reagirglas, übergiesst sie mit dem 3—4fachen Vol. conc. Schwefelsäure und beobachtet sorgfältig die etwa auftretenden Erscheinungen. Findet in der Kälte keine Reaction statt, so erwärmt man gelinde. Aus den etwa auftretenden Erscheinungen lassen sich folgende Schlüsse ziehen.

I. Farblose, geruchlose Gase oder Dämpfe.

Sauerstoff aus Superoxyden, aus chromsauren und übermangansauren Salzen. Ein glimmender Holzspahn brennt in diesem Gase mit lebhafter Flamme.

Kohlensäure aus Carbonaten und Oxalaten. Ein glimmender Holzspahn erlöschet; das in Kalkwasser geleitete Gas erzeugt eine Trübung.

Kohlenoxyd aus oxalsauren, ameisensauren, blausauren, ferro- und ferricyanwasserstoffsaurer Salzen. Brennt entzündet mit bläulicher Flamme.

II. Farblose, riechende Gase oder Dämpfe.

Salzsäure aus Chloriden; bildet mit Ammoniak dichte Nebel.

Cyanwasserstoff aus Cyanverbindungen riecht nach Bittermandelöl, brennt mit violetter Flamme. (Vorsicht!)

Salpetersäure aus salpetersauren Salzen. Saures Gas. Auf Zusatz von Kupferschnitteln oder Ferrosulfat entwickeln sich braunrothe Dämpfe.

Schweflige Säure aus schwefligsauren oder unterschwefligsauren Salzen. Riecht stechend, bleicht feuchtes Lackmuspapier. Ein glimmender Holzspahn erlöschet in dem Gase.

Schwefelwasserstoff aus Sulfiden. Riecht unangenehm und schwärzt Bleipapier.

III. Gefärbte Gase und Dämpfe.

Braunrothe: Oxyde des Stickstoffes, N_2O_3 oder NO_2 aus salpetersauren Salzen. Ferner Brom aus Bromverbindungen; in letzterem Falle wird Stärkelösung gelb gefärbt.

Gelbgrüne: Aus unterchlorigsauren Salzen wird Chlor frei, welches Indigo entfärbt. Aus chlorsauren Salzen entsteht Cl_2O_4 , welches namentlich auf Zusatz von etwas Zucker heftig explodirt.

Violette: Jod aus fast allen Jodverbindungen. Die Dämpfe bläuen mit Stärkekleister befeuchtetes Papier.

Die bei diesen Vorproben sich ergebenden Resultate werden sorgfältig notirt. Der Geübte wird in den meisten Fällen wichtige Schlüsse aus den erhaltenen Resultaten ziehen, aber auch dem minder Vertrauten werden sie werthvolle Fingerzeige geben. So sind z. B. die grüne Flamme der Baryumverbindungen, die violette Kaliumflamme, die blaue Cobaltperle, das dehnbare Metallkorn und der gelbe Beschlag des Bleies, ferner die grüne Färbung des Zinkbeschlages mit Cobaltnitrat oder die grüne Manganschmelze so charakteristische Reactionen, dass man kaum zu Irrthümern gelangen wird. In zweifelhaften Fällen aber erhält man einen Fingerzeig, dass man auf gewisse Verbindungen besonders aufmerksam zu suchen hat. Erhielt man z. B. bei den Flammenreactionen eine purpurrothe Flammenfärbung, so wird man auf Strontium- und auf Lithiumverbindungen geradezu fahnden. Nach Abschluss der Vorprüfungen schreitet man dann zu der Analyse auf nassem Wege.

II. Analyse auf nassem Wege.

Ist die zu untersuchende Substanz eine Lösung, oder in Wasser löslich, so unterwirft man ihre wässrige Lösung direct dem nachfolgenden systematischen Gange. Ist sie jedoch in Wasser unlöslich, — man ersieht dies daraus, dass man einen kleinen Theil mit Wasser auskocht und einige Tropfen des Filtrates auf dem Platinblech verdampft, wobei in diesem Falle kein Rückstand hinterbleibt — so unternimmt man mit einer kleinen Probe Auflösungsversuche, d. h. man versucht dieselbe mit Salzsäure, Salpetersäure, schliess-

lich mit Königswasser in Lösung zu bringen. Dabei ist es Regel, dass alle Substanzen — Metalle ausgenommen — vorher so fein als möglich gepulvert werden. Hat man eines der angeführten Lösungsmittel als brauchbar erkannt, so kann man mit der Analyse beginnen. Niemals aber nimmt man das gesammte Material in Arbeit, sondern stets nur einen Theil desselben, um nach beendeter Analyse feststellen zu können, in welcher Form die gefundenen Körper vorhanden sind, da sich das bei den durch die analytischen Operationen vielfach veränderten Objecten meist nicht mehr ermitteln lässt. Hat man es mit Gemengen von verschiedener Löslichkeit zu thun, so lasse man stets die angeführten Lösungsmittel nacheinander einwirken und untersuche jede erhaltene Lösung für sich. Beispiel: Einem Gemisch von Chlorkalium, Calciumcarbonat, Kupfersulfid und Quecksilbersulfid würde durch Kochen mit Wasser zunächst das Chlorkalium, dann durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure die Kalkverbindung zu entziehen sein. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure würde das Kupfersulfid in Lösung gehen, so dass schliesslich nur das Quecksilbersulfid übrig bliebe, welches durch Königswasser gelöst werden würde. Es wäre sehr unrationell, in diesem Falle die Substanz direct mit Königswasser, welches zwar eine Lösung herbeiführen würde, zu behandeln, denn es wäre dann nicht mehr möglich, zu bestimmen, in welcher Form die betreffenden Elemente ursprünglich vorhanden waren, es würde ferner das Bild der Untersuchung verdunkelt werden, da z. B. durch die Oxydation des Schwefels sich Schwefelsäure bilden würde, welche Veranlassung zur Bildung von Calciumsulfat (Gips) geben könnte, das sich unter Umständen unlöslich abscheiden würde. Ausserdem ist das empfohlene Verfahren nur scheinbar ein umständlicheres, da bei seiner Anwendung stets nur wenige Körper zugleich in Lösung sind, wodurch zeitraubende und unsichere Trennungsmethoden nach Möglichkeit vermieden werden.

Ist man gezwungen gewesen, zur Auflösung einer Substanz eine Säure zu verwenden, so verjagt man den Ueberschuss derselben durch Verdampfen auf dem Wasserbade und nimmt dann wieder mit Wasser auf. Sollte dann eine Trübung entstehen, so setzt man vorsichtig die zum Lösen gerade nöthige Menge der Säure wieder hinzu. Ueberhaupt gewöhne man sich daran, niemals mehr von den Reagentien zuzusetzen, als unbedingt nöthig ist. Einmal sind derartige Ueberschüsse von schädlichem Einfluss auf die Reactionen, dann aber erhält man durch sie nach und nach sehr voluminöse und deshalb verdünnte Flüssigkeiten, welche das Arbeiten erschweren und die Resultate unsicher machen. Unbedingt nothwendig ist ferner, dass man sich, ehe man zu einer neuen Operation schreitet, vergewissert, ob die vorhergegangene Reaction vollkommen zu Ende geführt ist. Hat man z. B. aus saurer Lösung die durch Schwefel-

wasserstoff fällbaren Metalle gefällt, so überzeuge man sich, ehe man Schwefelammonium zusetzt, durch nochmaliges Einleiten von Schwefelwasserstoff in das Filtrat davon, dass auch in der That aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nichts mehr ausfällt, im anderen Falle könnten sonst leicht in die folgenden Gruppen Körper übergehen, die dort nicht mehr erwartet werden und daher zu Täuschungen Veranlassung geben können.

Der nachfolgende systematische Untersuchungsgang basirt im Allgemeinen darauf, dass Schwefelwasserstoff die Schwermetalle unter gewissen Bedingungen als unlösliche Sulfide fällt. Man erreicht so von vornherein eine Trennung der Schwermetalle von den Leichtmetallen. Aber auch die unlöslichen Sulfide der Schwermetalle entstehen nur unter gewissen Bedingungen, z. B. die einen nur in saurer Lösung, die anderen nur in alkalischer Lösung, einige sowohl in saurer als auch in alkalischer Flüssigkeit, so dass bei Berücksichtigung dieser Verhältnisse eine Trennung der einzelnen Glieder gelingt (vergl. S. 73). Die nachstehende Tabelle veranschaulicht die Wirkung der in Anwendung kommenden Gruppenreagentien.

Nehmen wir an, dass eine zu untersuchende Substanz alle in der folgenden Tabelle aufgeführten Elemente enthält, so sagt uns diese Tabelle, in Worten ausgedrückt, folgendes:

1. Säuert man eine solche Lösung mit Salzsäure an, so erhält man einen Niederschlag, welcher Blei, Silber und Quecksilber(oxydulsalz) enthält (Niederschlag A.).

2. Leitet man in das salzsaure Filtrat Schwefelwasserstoff ein, so werden als Niederschlag B. gefällt die Sulfide von Arsen, Antimon und Zinn, ferner von Quecksilber, Silber, Kupfer, Blei, Wismuth und Cadmium.

Durch Behandlung mit Schwefelammonium gehen von diesen in Lösung die Sulfide von Arsen, Antimon und Zinn, die übrigen bleiben ungelöst.

3. Versetzt man das saure Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag (Niederschlag B.) mit Ammoniak, Chlorammonium und Schwefelammonium, so werden gefällt als Sulfide: Nickel, Cobalt, Eisen, Mangan, Zink, als Hydroxyde: Aluminium und Chrom (Niederschlag C.).

4. Versetzt man das Filtrat vom Niederschlag C. mit Ammoniumcarbonat, so fallen aus die Carbonate von Calcium, Strontium, Baryum (Niederschlag D.).

5. Versetzt man das Filtrat von D. mit Ammoniumphosphat, so fällt Ammoniummagnesiumphosphat aus. Im Filtrat können nur noch die Alkalien (K, Na, Li) anwesend sein.

In den so erhaltenen grösseren Gruppen werden, wie später angegeben, die einzelnen Elemente voneinander getrennt.

Eine Complication in diesem Gange ergibt sich daraus, dass bei Anwesenheit von Phosphorsäure und Oxalsäure auch noch Calcium, Baryum, Strontium und Magnesium in den Niederschlag C. übergehen. Vergl. hierüber S. 513.

Schlüssel zu dem benutzten Gange.

Salzsäure fällt aus sauren Lösungen	Schwefelwasserstoff fällt aus schwach salzsauren Lösungen		Schwefelammonium fällt aus den mit Chlorammonium und Ammoniak versetzten Lösungen		Ammoniumcarbonat fällt bei Anwesenheit von Chlorammonium	Ammoniumphosphat fällt bei Anwesenheit von Chlorammonium und Ammoniak	Durch spectielle Reagentien werden nachgewiesen
	als löslich	als unlöslich	als Schwefelverbindungen	als Hydroxyde			
Blei als $PbCl_2$, weiss, krystallinisch, in heissem Wasser löslich.	Arsen As_2S_3 gelb.	Quecksilber Hg_2S } schwarz. HgS }	Nickel NiS Cobalt CoS Eisen FeS Mangan MnS Zink ZnS weiss.	Aluminium $Al(OH)_3$ weiss, gelatinös. Chrom $Cr(OH)_3$ blaugrün.	Baryum $BaCO_3$ weiss. Strontium $SrCO_3$ weiss. Calcium $CaCO_3$ weiss.	Magnesium $PO_4MgNH_4 + 6H_2O$ weiss.	Kalium, Natrium, Lithium, Ammoniak.
Quecksilberoxydulsalze, als Hg_2Cl_2 , weiss, durch Ammoniak schwarz.	Antimon Sb_2S_3 } orange. Sb_2S_5 }	Silber Ag_2S schwarz. Kupfer CuS schwarz. Blei PbS schwarz. Wismuth Bi_2S_3 schwarz. Cadmium CdS gelb.	schwarz.				
Silber als $AgCl$, in Ammoniak löslich.	Zinn SnS braun, SnS_2 gelb.						

Ausführung der Analyse.

Man säuert die Lösung mit Salzsäure an; ein dabei entstehender weisser Niederschlag kann aus Bleichlorid, Mercurochlorid oder Silberchlorid bestehen. Man filtrirt denselben ab, wäscht ihn aus und kocht ihn darauf mit Wasser. Bleichlorid geht in Lösung und scheidet sich beim Erkalten krystallisirt ab. Der in heissem Wasser unlösliche Theil des Niederschlages wird mit Ammoniak behandelt. Mercurochlorid giebt schwarzes unlösliches Mercurochloramid. Silberchlorid geht in Lösung und fällt beim Ansäuern mit Salpetersäure wieder als weisse käsige Massen aus.

Das von den unlöslichen Chloriden getrennte Filtrat wird in schwach erwärmtem Zustande mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Ein entstehender „Niederschlag A“ kann die Sulfide von Arsen, Antimon, Zinn, Quecksilber, Blei, Silber, Wismuth, Kupfer, Cadmium enthalten. Man filtrirt denselben ab, bewahrt die ablaufende Flüssigkeit zur Untersuchung auf die anderen Basen als „Filtrat Nr. I“ signirt auf und wäscht den Niederschlag mehreremale mit heissem Wasser aus; die Waschwässer werden weggegossen.

Der *Gesamtniederschlag A* wird nun mit gelbem Schwefelammonium kurze Zeit gelinde erwärmt, dann fügt man Wasser zu und filtrirt.

Es lösen sich in Schwefelammonium:	Es sind unlöslich in Schwefelammonium:
Arsensulfid, Antimonsulfid, Zinnsulfid.	Quecksilbersulfid, Bleisulfid, Silbersulfid, Wismuthsulfid, Kupfersulfid, Cadmiumsulfid.

Untersuchung des in Schwefelammonium löslichen Theiles.

Trennung von Arsen, Antimon und Zinn.

Man versetzt das schwefelammoniumhaltige Filtrat mit verdünnter Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaction, schüttelt so lange, bis der entstandene Niederschlag sich zusammengeballt hat und filtrirt ihn hierauf ab. Derselbe ist entweder weisslichgelb, wenn er nur aus Schwefel besteht, oder citrongelb (Arsen), orange-roth (Antimon), hellgelb (Zinn).

Man bringt den Niederschlag, der ausser Schwefel unter Umständen alle drei Elemente (As, Sb, Sn) enthalten kann, in ein Kölbchen, erhitzt ihn mit starker Salzsäure und filtrirt.

Rückstand gelb, besteht aus Schwefel und Arsensulfid.

Man löst ihn in Königswasser, dampft zur Trockne. Den Rückstand prüft man im *Marsh'schen* Apparat, oder löst ihn in Wasser, fügt Ammoniak, Chlorammonium und Magnesiumsulfat hinzu.

Weisser Niederschlag = arsensaure Ammoniakmagnesia.

Bequemer noch ist es, das Arsensulfid in Ammoniak zu lösen und mit Wasserstoffsuperoxyd unter Erwärmen zu oxydiren.

Auf Zusatz von Chlorammonium und Magnesiumsulfat fällt arsensaure Ammoniakmagnesia aus.

Lösung enthält die Chloride von Antimon und Zinn. Man verdampft sie fast zur Trockne, löst in Wasser und bringt in die Lösung ein Stück Zinkmetall. Die nach einiger Zeit ausgeschiedenen schwarzen Flocken werden mit Wasser gut gewaschen und mit Salzsäure erwärmt.

Rückstand besteht aus Antimon. Man löst ihn in Königswasser, verjagt die überschüssige Säure, verdünnt mit Wasser und leitet Schwefelwasserstoff ein.

Orangerother Niederschlag = Schwefelantimon.

Lösung enthält Zinnchlorür. Man versetzt sie mit wenig Quecksilberchlorid, worauf sich ein weisser Niederschlag von Calomel, beim Erwärmen graues metallinisches Quecksilber abscheiden muss.

Untersuchung des in Schwefelammonium unlöslichen Theiles. Trennung von Quecksilber, Blei, Silber, Wismuth, Kupfer, Cadmium.

Man erwärmt den sehr gut ausgewaschenen Niederschlag mit conc. Salpetersäure, verdünnt mit Wasser und filtrirt.

Die *Lösung* enthält die Nitrate von Blei, Silber, Wismuth, Kupfer, Cadmium. Man verdampft sie bis fast zur Trockne, nimmt mit Wasser auf, versetzt sie mit verdünnter Schwefelsäure und filtrirt.

<p><i>Niederschlag</i> weiss: Bleisulfat. Löslich in basisch weinsaurem Ammon. In dieser Lösung erzeugt Kaliumchromat gelben Niederschlag von Bleichromat.</p>	<p><i>Niederschlag</i> weiss: Chlorsilber. Löslich in Ammoniak; wird aus dieser Lösung durch Salpetersäure wieder gefällt.</p>	<p><i>Niederschlag</i> weiss: Wismuthhydroxyd. Die Lösung desselben in möglichst wenig Salzsäure trübt sich auf Zusatz von viel Wasser.</p>
Die <i>Lösung</i> wird mit verdünnter Salzsäure erwärmt und filtrirt.		
Die <i>Lösung</i> wird mit Ammoniak versetzt und filtrirt.		
<p>Die <i>Lösung</i> kann noch enthalten: Kupfer. Bei Anwesenheit desselben ist die Lösung blau gefärbt. Man säuert mit Essigsäure an und fügt Ferrocyankalium zu. Rother Niederschlag = Ferrocyankupfer.</p>	<p>Cadmium. Bei Abwesenheit von Kupfer erzeugt Schwefelwasserstoff gelben Niederschlag von Schwefelcadmium. Bei Anwesenheit von Kupfer muss vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs Cyankalium bis zur Entfärbung zugesetzt werden. (Vorsicht)</p>	

Rückstand besteht aus Quecksilbersulfid neben geringen Mengen Bleisulfat. Man behandelt ihn mit Königswasser, verjagt den Ueberschuss der Säure, verdünnt mit Wasser und bringt eine blanke Kupfermünze in die Lösung. Dieselbe überzieht sich mit metallischem Quecksilber. — Der in Königswasser unlösliche Theil ist, wenn er aus Bleisulfat besteht, in basisch weinsaurem Ammon löslich.

Die von dem durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung entstandenen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit, *Filtrat* Nr. I, wird mit einem Ueberschuss von Chlorammonium (um Magnesia in Lösung zu erhalten), hierauf mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction, sowie mit einem kleinen Ueberschuss von Schwefelammonium versetzt und gelinde erwärmt. Ein entstehender Niederschlag kann enthalten: die Sulfide von Nickel, Cobalt, Eisen, Mangan, Zink und die Hydroxyde von Aluminium und Chrom. Enthält jedoch das Untersuchungsobject Phosphorsäure oder Oxalsäure, so können im Niederschlage ausser den Sulfiden von Nickel, Cobalt, Eisen, Mangan, Zink und dem Hydroxyd des Chroms die Phosphate und Oxalate von Aluminium, Baryum, Strontium und Calcium und das Phosphat des Magnesiums enthalten sein (das Magnesiumoxalat ist löslich).

Es ist leicht einzusehen, dass man sich vor weiterer Verarbeitung des Niederschlages zu vergewissern hat, ob eine solche Complication vorliegt, d. h. ob in dem Object Phosphate und Oxalate vorhanden sind, da der weitere Gang der Analyse von diesem Umstande abhängig ist.

Man filtrirt also den durch Schwefelammonium erhaltenen Niederschlag ab (die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird als *Filtrat* Nr. II signirt aufbewahrt), wäscht ihn mit Schwefelwasserstoffwasser aus und stellt nachstehende Vorproben mit ihm an:

1. Auf Phosphorsäure. Man löst einen kleinen Theil des Niederschlages in verdünnter Salpetersäure, erwärmt bis zur völligen Vertreibung des Schwefelwasserstoffes und setzt der filtrirten warmen, aber nicht zu heissen Lösung das fünffache Volumen Ammoniummolybdatlösung zu. Ein gelber Niederschlag zeigt Phosphorsäure an.

2. Auf Oxalsäure. Man kocht einen Theil des Niederschlages mit einer conc. Natriumcarbonatlösung, säuert das Filtrat mit Essigsäure an und fügt Calciumchlorid hinzu. Weisser Niederschlag zeigt Oxalsäure an.

In allen Fällen wird nun der durch Schwefelammonium erhaltene, mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschene Niederschlag, der sich an der Luft nicht oxydirt haben darf, noch feucht mit einer kalten Mischung von 1 Vol. Salzsäure (1,12 spec. Gewicht) und 5—6 Vol. Schwefelwasserstoffwasser übergossen.

Rückstand schwarz, besteht aus Schwefelcobalt und Schwefelnickel.

Der schwarze Rückstand wird in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und in wenig Wasser gelöst. Hierauf fügt man conc. Essigsäure und eine conc. Kaliumnitritlösung hinzu und lässt mindestens 12 Stunden lang stehen.

Niederschlag gelb pulverig, besteht aus salpetrig-saurem Cobaltoxyd-kalium; färbt die Phosphorsalzperle tiefblau.

Die Lösung enthält etwa vorhandenes Nickel und giebt in diesem Falle beim Versetzen mit Natronlauge einen apfelgrünen Niederschlag.

Die salzsaure Lösung enthält:

Ferrochlorid FeCl_2 ,
Manganchlorid MnCl_2 ,
Aluminiumchlorid AlCl_3 ,
Chromchlorid CrCl_3 ,
Zinkchlorid ZnCl_2 ,
und die Oxalate von
Baryum,
Strontium,
Calcium,
resp. die Phosphate
von
Baryum,
Strontium,
Calcium,
Magnesium.

Trennung von Eisen, Chrom, Aluminium, Mangan, Zink bei Abwesenheit von Phosphorsäure und Oxalsäure.

Die bei der vorhergehenden Oxydation erhaltene salzsaure Lösung wird, um das Eisen in die Oxydverbindung überzuführen und den Schwefelwasserstoff zu zerstören, mit etwas chloresurem Kali oder Salpetersäure gekocht. Hierauf filtrirt man und versetzt das erkaltete Filtrat so lange mit Natronlauge, bis eine geringe Trübung entsteht. Man beseitigt diese durch Zusatz weniger Tropfen Salzsäure und setzt nun so viel conc. Natriumacetatlösung hinzu, dass bei anhaltendem Kochen die über dem sich bildenden Niederschlage stehende Flüssigkeit farblos erscheint. Ist dies der Fall, so filtrirt man ab.

Niederschlag enthält Eisenhydroxyd, Chromhydroxyd und Aluminiumhydroxyd. Man löst ihn in möglichst wenig Salzsäure, fügt Natronlauge im Ueberschuss hinzu, kocht und filtrirt nach dem Verdünnen mit Wasser.

Die Lösung kann Manganacetat und Zinkacetat enthalten. Man leitet unter schwachem Erwärmen Schwefelwasserstoff ein:

Niederschlag besteht aus Eisenhydroxyd und Chromhydroxyd. Ein Theil wird in Salzsäure gelöst und mit gelbem Blutlaugensalz geprüft. Blauer Niederschlag zeigt Eisen an. Ein anderer Theil wird mit Soda und Salpeter geschmolzen. Gelbe Schmelze, deren wässrige Lösung nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit Bleiacetat gelbes Bleichromat liefert, zeigt Chrom an.

Lösung enthält Aluminiumoxydnatrium. Man versetzt sie mit Chlorammoniumlösung und erhitzt längere Zeit zum Kochen. Flockiger weisser Niederschlag = Thonerde.

Niederschlag weiss. Zinksulfid, in conc. Salzsäure löslich. Giebt auf Kohle geglüht weissen, heiss gelben Beschlag, der durch Glühen mit Cobaltnitrat grün wird.

Lösung enthält Manganacetat. Durch Schwefelammonium wird fleischfarbenedes Mangansulfid gefällt. Dasselbe giebt beim Schmelzen mit Soda und Salpeter grüne Schmelze.

Trennung von Eisen, Chrom, Aluminium, Mangan, Zink bei Anwesenheit von Phosphorsäure und Oxalsäure.

Hat die Vorprüfung die Anwesenheit von Oxalsäure ergeben, so dampft man die salzsaure Lösung des Schwefelammoniumniederschlages zur Trockne ein und glüht den erhaltenen Rückstand schwach, wodurch die Oxalate in Carbonate übergeführt werden. Ist gleichzeitig Phosphorsäure nicht vorhanden, so löst man den Glührückstand in Salzsäure, versetzt die Lösung direct mit Chlorammonium, Ammoniak und Schwefelammonium und erreicht so eine Trennung der oben angeführten Elemente von den zugleich gefällten alkalischen Erden und der Magnesia. Ist jedoch durch die Vorproben Phosphorsäure nachgewiesen, so behandelt man die salzsaure Lösung direct, ist zugleich Oxalsäure vorhanden, den Glührückstand in der nachstehenden Weise.

Man dampft die salzsaure Lösung des Schwefelammoniumniederschlages oder, falls Oxalsäure zugegen war, den Glührückstand derselben 2–3mal mit conc. Salpetersäure zur Trockne (um alle Salzsäure zu entfernen). Hierauf löst man den Rückstand in conc. Salpetersäure, fügt unter Erwärmen Zinnfolie (Stanniol) hinzu und erwärmt etwa $\frac{1}{2}$ Stunde; hierauf verdünnt man mit Wasser und filtrirt.

Rückstand weiss, besteht aus phosphorsaurem Zinn und Zinndioxyd, welches durch den Ueberschuss der Salpetersäure entstanden war. Derselbe kann unberücksichtigt bleiben.

Die *Lösung* kann enthalten die Nitate von Eisen, Chrom, Aluminium, Mangan, Zink, ferner Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium, die vorher an Phosphorsäure gebunden waren. Man versetzt die Lösung mit Chlorammonium, Ammoniak und Schwefelammonium, erwärmt und filtrirt.

Niederschlag besteht aus den Sulfiden von Eisen, Mangan, Zink und den Hydroxyden von Aluminium und Chrom. Man verarbeitet ihn nach der vorhergehenden Tabelle. S. 514.

Lösung enthält die vorher an Phosphorsäure oder Oxalsäure gebundenen alkalischen Erden und die Magnesia. Sie wird entweder für sich oder, indem man sie mit dem Filtrate Nr. II vom Schwefelammoniumniederschlage vereinigt, nach der folgenden Tabelle untersucht. S. 516.

Das *Filtrat* Nr. II vom Schwefelammoniumniederschlage, welches nun noch Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium und Lithium enthalten kann, wird nach dem Ansäuern mit Salzsäure so lange erhitzt, bis der ausgeschiedene Schwefel sich zusammengeballt hat und hierauf

filtrirt¹⁾. Die klare Flüssigkeit wird alsdann mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction und hierauf mit einem Ueberschuss von Ammoniumcarbonat versetzt und kurze Zeit erwärmt. Der sich bildende Niederschlag, welcher die Carbonate von Baryum, Strontium und Calcium enthält, wird abfiltrirt, gewaschen und nach der folgenden Tabelle untersucht. Die abfiltrirte Flüssigkeit kann noch Magnesium, Kalium, Natrium und Lithium enthalten; sie wird zu weiterer Untersuchung als *Filtrat* Nr. III aufbewahrt.

Trennung von Baryum, Strontium und Calcium.

Der aus den Carbonaten dieser Elemente bestehende Niederschlag wird in möglichst wenig Salzsäure gelöst und zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol digerirt und die Flüssigkeit hierauf filtrirt.

Rückstand weiss, besteht aus Baryumchlorid, welches in absolutem Alkohol unlöslich ist. Derselbe giebt die charakteristische Baryumflamme. In der wässerigen Lösung desselben erzeugt Schwefelsäure weissen Niederschlag, Kaliumchromat gelbes, in Natronlauge unlösliches Baryumchromat.

Die *Lösung* enthält die Chloride von Strontium und Calcium. Man verjagt den Alkohol durch Verdampfen, und verwandelt die Chloride durch dreimaliges Abdampfen mit wenig conc. Salpetersäure bis zur Trockne in die Nitrate, zieht den trocknen Rückstand mit absolutem Alkohol aus und filtrirt.

Rückstand weiss, besteht aus Strontiumnitrat, welches in absolutem Alkohol unlöslich ist. Färbt die Flamme purpurroth. Die wässerige Lösung giebt mit Gipswasser nach einiger Zeit weissen Niederschlag von Strontiumsulfat.

Lösung enthält Calciumnitrat. Man verjagt den Alkohol. Der Rückstand färbt die Flamme gelbroth. Die wässerige Lösung giebt mit Ammonoxalat weisses, in Essigsäure unlösliches Calciumoxalat.

Das von dem durch Ammoniumcarbonat entstandenen Niederschlage abfiltrirte *Filtrat* Nr. III, welches noch Magnesium und die Alkalien (Kalium, Natrium, Lithium) enthalten kann, wird in der Kälte mit Ammoniumphosphat versetzt:

¹⁾ Arsen, Antimon oder Zinn, welche der Fällung entgangen waren, würden sich hier dem Schwefel beigemengt finden.

Niederschlag weiss, besteht aus Ammoniummagnesiumphosphat; löslich in Salzsäure. Zeigt unter dem Mikroskop die sog. „Sargdeckelform“.

Die *Lösung* enthält nunmehr noch die Salze der Alkalien. Sie wird, um die überschüssig zugesetzte Phosphorsäure zu entfernen, mit Bleiacetat versetzt und filtrirt. Aus dem Filtrat entfernt man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das überschüssige Blei, filtrirt nach kurzem Erwärmen und dampft das Filtrat zur Trockne. Der Rückstand wird in einem Schälchen gegläht, bis alle Ammoniaksalze verflüchtigt sind und hierauf mit Alkohol extrahirt.

Rückstand enthält Kalium und Natrium. Man löst ihn in Wasser und versetzt einen Theil mit Platinchlorid. Gelber Niederschlag von Kaliumplatinchlorid zeigt Kalium an.

Ein anderer Theil wird mit einer kalt gesättigten filtrirten Lösung von saurem pyrantimonsaurem Kalium versetzt.

Weisser Niederschlag = saures pyrantimonsaures Natrium.

Bestätigung durch die Flammenproben!

Die *Lösung* kann Lithium enthalten. Sie wird zur Trockne abgedampft. Der Rückstand färbt die Flamme carmoisinroth. Die conc. wässrige Lösung wird mit gleichem Vol. Ammoniak und einer conc. Natriumphosphatlösung erhitzt.

Weisser Niederschlag = Lithiumphosphat.

Auf Ammoniak lässt sich in diesem Stadium der Analyse nicht mehr prüfen, da im Verlaufe derselben bei den einzelnen Operationen wiederholt Ammoniak und dessen Verbindungen zugesetzt wurden. Die Prüfung auf Ammoniak erfolgt also direct mit der ursprünglichen Substanz, indem man einen kleinen Theil derselben mit Natronlauge erwärmt. Das hierbei entweichende Ammoniakgas bräunt feuchtes Curcumapapier, bläut rothes Lackmuspapier und kann in den meisten Fällen schon am Geruche erkannt werden.

Untersuchung auf Säuren.

Während die Auffindung der im Vorhergehenden behandelten Basen mit nahezu unzweideutiger Gewissheit erfolgt, sofern man den angegebenen Gang einhält und einige Uebung im analytischen Arbeiten erlangt hat, bietet die Untersuchung auf Säuren viel grössere Schwierigkeiten, namentlich wenn es sich darum handelt, mehrere Säuren verwandten Characters neben einander aufzufinden und man im Auge behält, möglichst keine der vorhandenen Säuren auszulassen. Es erfordert daher die Untersuchung auf Säuren eine eingehende Kenntniss der chemischen Eigenschaften derselben und der chemischen Reactionen überhaupt. Bestimmte Anweisungen, die mit positiver

Gewissheit zum Ziele führen müssen, lassen sich dafür überhaupt nicht geben, wohl aber eine Anleitung, nach welcher die öfter vorkommenden Säuren mit einiger Sicherheit nachgewiesen werden können. Doch wird das Resultat immer von der Combinationsgabe des Einzelnen abhängig sein.

Einige Säuren, z. B. die Halogenwasserstoffsäuren, die Säuren des Stickstoffs, Borsäure, Kohlensäure etc., werden schon durch die Vorproben, andere, wie diejenigen des Arsens, Antimons, ferner Phosphorsäure, Oxalsäure werden im Verlaufe der Analyse auf nassem Wege aufgefunden. Ausserdem schliesst das Vorhandensein gewisser Basen die gleichzeitige Gegenwart mancher Säuren aus. So kann z. B. eine in Wasser oder Säuren klar lösliche Substanz, in welcher die Analyse das Vorkommen von Baryum nachgewiesen hat, nicht zugleich Schwefelsäure oder Chromsäure enthalten.

Zur Untersuchung auf Säuren benutzt man die nachstehende Tabelle, indem man die angegebenen Gruppenreagentien, Calciumchlorid, Ferrichlorid, Silbernitrat und Bleiacetat auf das gelöste Untersuchungsobject einwirken lässt. Die zur Anwendung gelangenden Lösungen müssen neutral sein. Es sind daher ursprünglich saure Flüssigkeiten, am besten mit Ammoniak, alkalische Flüssigkeiten mit Säuren (Salpetersäure) zu neutralisiren. Bevor man aber mit Salpetersäure oder Ammoniak neutralisirt, hat man sich zu vergewissern, ob die vorliegende Substanz diese Körper enthält oder nicht. Schwermetalle, die alkalischen Erden, Magnesia erschweren meist das Auffinden der Säuren und sind deshalb zweckmässig vorher zu beseitigen. Man erreicht dies, indem man die Schwermetalle durch Schwefelwasserstoff bezw. Schwefelammonium ausfällt, das Filtrat ansäuert, durch Kochen vom Schwefelwasserstoff und Filtriren vom ausgeschiedenen Schwefel befreit und nach dem Neutralisiren zur Untersuchung verwendet. In vielen Fällen ist es auch zweckmässig, die ursprüngliche Substanz mit einer concentrirten Natriumcarbonatlösung zu kochen und das neutralisirte Filtrat auf Säuren zu prüfen.

Bevor man jedoch die nachstehenden Gruppenreagentien anwendet, stellt man durch nachfolgende Reactionen die Gegenwart oder Abwesenheit der gewöhnlichsten Säuren fest.

1. Ein Theil der mit Salpetersäure angesäuerten Substanz wird mit Baryumnitrat versetzt. Ein weisser, in Säuren unlöslicher Niederschlag zeigt Schwefelsäure an.

2. Einem anderen, mit Ammoniak und Chlorammonium versetzten Theile fügt man etwas Magnesiumsulfatlösung hinzu. Ein nach einiger Zeit entstehender weisser, krystallinischer Niederschlag lässt auf Phosphorsäure, Arsensäure oder Weinsäure schliessen.

3. Ein dritter Theil der Lösung wird mit Salpetersäure an-

gesäuert und mit Silbernitrat versetzt. Ein käsiger, weisser Niederschlag deutet auf Salzsäure.

4. Man mischt in einem Reagenrohr einige Cubikcentimeter reiner conc. Schwefelsäure mit etwas Ferrosulfatlösung und schichtet hierauf einen schwefelsauren, filtrirten Auszug der Substanz. Ein an der Berührungsstelle beider Schichten entstehender rothbrauner Ring lässt Salpetersäure vermuthen.

Man wendet sich nach diesen Vorprüfungen zum Gebrauche nachstehender Tabelle.

Die Anwesenheit einer Säure ist aber erst dann mit Wahrscheinlichkeit festgestellt, wenn alle für diese angegebenen Reactionen, namentlich die in der letzten Colonne angeführten Identitätsreactionen, unzweideutig eintreffen.

Verhalten der wichtigsten Säuren.

Säuren	gegen Calciumchlorid	gegen Ferrichlorid	gegen Silbernitrat	gegen Bleiacetat	Identitätsreactionen
Chlorwasserstoffsäure HCl.	—	—	Weisser N., löslich in Ammoniak, in Salpetersäure unlöslich.	Weisser N., in heissem Wasser löslich.	Die trocknen Salze geben mit $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ erhitzt rothe Dämpfe von Chromacichlorid, in Ammoniak mit gelber Farbe löslich.
Bromwasserstoffsäure HBr.	—	—	Gelblich-weisser N., in Ammoniak löslich, in Salpetersäure unlöslich.	Weisser N., löslich in heissem Wasser.	Aus den Salzen wird durch Chlor, conc. Schwefelsäure, salpetrige Säure Brom frei, das sich in Chloroform mit rothbrauner Farbe löst.
Jodwasserstoffsäure HJ.	—	—	Gelber N., fast unlöslich in Ammoniak, unlöslich in Salpetersäure.	Gelber N., löslich in viel heissem Wasser.	Aus den Salzen wird durch Chlor, conc. Schwefelsäure, salpetrige Säure, Eisenchlorid Jod frei, das sich in Chloroform mit violetter Farbe löst.
Cyanwasserstoffsäure HCN (Blausäure).	—	—	Weisser N., löslich in Ammoniak und in Cyankalium, unlöslich in Salpetersäure.	Weisser N., unlöslich in Wasser, löslich in Salpetersäure; unlöslich in Cyankalium.	Mit Ferrosulfat, Ferrichlorid und Kalilauge erwärmte Lösungen geben nach dem Ansäuern mit Salzsäure Berlinerblau.

Säuren	gegen Calciumchlorid	gegen Ferrichlorid	gegen Silbernitrat	gegen Bleiacetat	Identitätsreactionen
Rhodianwasserstoffsäure CNSH.	—	Blutrothe Färbung, die durch Mercurichlorid verschwindet.	Weisser N., löslich in Ammoniak.	Weisser N.	—
Salpetersäure NO ₃ H.	—	—	—	—	Lösung von Ferrosulfat in conc. Schwefelsäure wird rothbraun gefärbt. Brucin wird roth gefärbt; — in einer Lösung von Diphenylamin in conc. Schwefelsäure kornblumenblaue Färbung.
Salpetrige Säure NO ₂ H.	—	—	Gelblicher N., in heissem Wasser löslich.	Gelbe Färbung.	Machtaus Jodkalium Jod frei, bläut Jodkaliumstärkepapier.
Unterchlorige Säure ClOH.	—	—	Weisser N., löslich in Ammoniak, unlöslich in Salpetersäure.	Weisser N., beim Kochen braun. (PbO ₂)	Entfärbt Indigo in der Kälte. Mit Salzsäure entsteht freies Chlor.
Chlorsäure ClO ₃ H.	—	—	—	—	Die Salze verpuffen vor dem Löthrohr auf Kohle, auch beim Uebergiessen mit conc. H ₂ SO ₄ .
Schweflige Säure SO ₃ H ₂ .	Weisser N., löslich in Salzsäure.	Rothbraune Färbung.	Weisser N., beim Kochen grau.	Weisser N.	Entfärbt Kaliumpermanganat; reducirt Chromsäure zu grünen Chromoxydsalzen.
Schwefelsäure SO ₄ H ₂ .	Weisser N., löslich in conc. Salzsäure.	—	—	Weisser N., löslich in basisch weinsaurem Ammon.	Giebt mit Baryumsalzlösung weisses unlösliches Baryumsulfat.
Chromsäure CrO ₄ H ₂ .	—	—	Rother N., löslich in Salpetersäure und in Ammoniak.	Gelber N., in Salpetersäure unlöslich, in Kalilauge löslich.	Die Lösungen werden durch schweflige Säure grün gefärbt.

Säuren	gegen Calciumchlorid	gegen Ferrichlorid	gegen Silbernitrat	gegen Bleiacetat	Identitätsreactionen
Phosphorsäure PO_4H_3 .	Weisser N., löslich in Essigsäure.	Gelblich weisser N., löslich in Salzsäure.	Gelber N. (nur in neutraler Lösung) löslich in Ammoniak und in Salpetersäure.	Weisser N., löslich in Kalilauge.	Mit viel Salpetersäure angesäuerte Lösungen geben beim Erwärmen mit Ammonmolybdat gelben N. in NH_3 löslich.
Pyrophosphorsäure $\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_4$.	Weisser N., in pyrophosphorsauren Salzen löslich.	Weisser N., in pyrophosphorsauren Salzen löslich.	Weisser N., in Ammoniak und in Salpetersäure löslich.	Weisser N., in pyrophosphorsauren Salzen löslich.	Coagulirt Eiweiss in der Kälte nicht!
Metaphosphorsäure PO_3H .	Weisser N., gallertartig.	Weisser N.	Weisser N., gallertartig, in Ammoniak und in Salpetersäure löslich.	Weisser N., gallertartig.	Coagulirt Eiweiss in der Kälte. Salze thun dies nach Zusatz von Essigsäure.
Borsäure BO_3H_3 .	Weisser N., in Wasser löslich.	Gelblicher N., nur in neutraler Lösung.	Weisser N., in Ammoniak und in Salpetersäure löslich.	Weisser N., in Ueberschuss von Bleiacetat löslich.	Färbt die Flamme grün; in Salzen nach Zusatz von Schwefelsäure. Bräunt Curcumapapier.
Arsenige Säure AsO_3H_3 .	Weisser N., löslich in Essigsäure.	Gelblicher N., löslich in Salzsäure, unlöslich in Essigsäure.	Gelber N., löslich in Ammoniak und in Salpetersäure.	Weisser N., löslich in Essigsäure.	Durch Schwefelwasserstoff wird aus sauren Lösungen gelbes As_2S_3 gefällt. Nach dem Marsh'schen Verfahren braun glänzende Flecke oder Spiegel.
Arsensäure AsO_4H_3 .	Weisser N., löslich in Essigsäure.	Gelblicher N., löslich in Salzsäure, unlöslich in Essigsäure.	Rothbrauner N., löslich in Ammoniak und in Salpetersäure.	Weisser N., unlöslich in Essigsäure, löslich in Salpetersäure.	Im Marsh'schen Apparat Flecke oder Spiegel wie vorher. Mit Ammonmolybdat gelber N.
Ferrocyanwasserstoffsäure FeCy_6H_4 .	—	Blauer N., durch Natronlauge mit gelblicher Farbe zersetzt	Weisser N., unlöslich in Ammoniak.	Weisser N., löslich in Salpetersäure.	Giebt mit Kupfersulfat dunkelrothen N., der in Essigsäure unlöslich ist.
Ferricyanwasserstoffsäure FeCy_6H_3 .	—	Braune Färbung.	Rothbrauner N.	—	Giebt mit Ferrosalzen blauen N., der durch Natronlauge mit gelblicher Farbe zersetzt wird.

Säuren	gegen Calciumchlorid	gegen Ferrichlorid	gegen Silbernitrat	gegen Bleiacetat	Identitätsreactionen
Oxalsäure $C_2O_4H_2$.	Weisser N., unlöslich in Essigsäure, löslich in Salzsäure.	Gelber N.	Weisser N., in viel Salpetersäure löslich.	Weisser N., in Natronlauge und in Salpetersäure löslich.	Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure wird Kohlenoxyd und Kohlensäure frei.
Ameisensäure CO_2H_2 .	—	Rothbraune Färbung, beim Kochen Niederschlag.	Weisser N., beim Erwärmen schnell schwarz.	Weisser krystallin. N., in viel heissem Wasser lösl.	Reducirt Silber- und Quecksilbersalze besonders beim Erwärmen.
Essigsäure $C_2O_2H_4$.	—	Rothbraune Färbung, beim Kochen Niederschlag.	—	—	Beim Kochen mit Alkohol und conc. Schwefelsäure wird Essigäther gebildet.
Weinsäure $C_4H_6O_6$.	Weisser N., in Natronlauge löslich.	Verhindert die Fällung des Eisens durch Natronlauge und durch Schwefelammonium.	—	Weisser N., in HNO_3 und in NH_4OH löslich.	Die Salze und die freie Säure verkohlen beim Erhitzen unter brenzlichem Geruch.
Benzoëssäure $C_7H_6O_2$.	—	Hellbrauner N.	Weisser N., krystallinisch, beim Erhitzen löslich.	Weisser N., beim Erhitzen löslich.	Aus conc. Salzlösungen scheiden sich auf Zusatz von Säuren (Salzsäure) Krystalle von Benzoëssäure aus.
Salicylsäure $C_7H_6O_3$.	—	Rothviolette Färbung.	Weisser N., krystallinisch, beim Erhitzen klar löslich.	Weisser N., beim Erhitzen löslich.	Auf Zusatz von Bromwasser entsteht weisser unlöslicher Niederschlag.