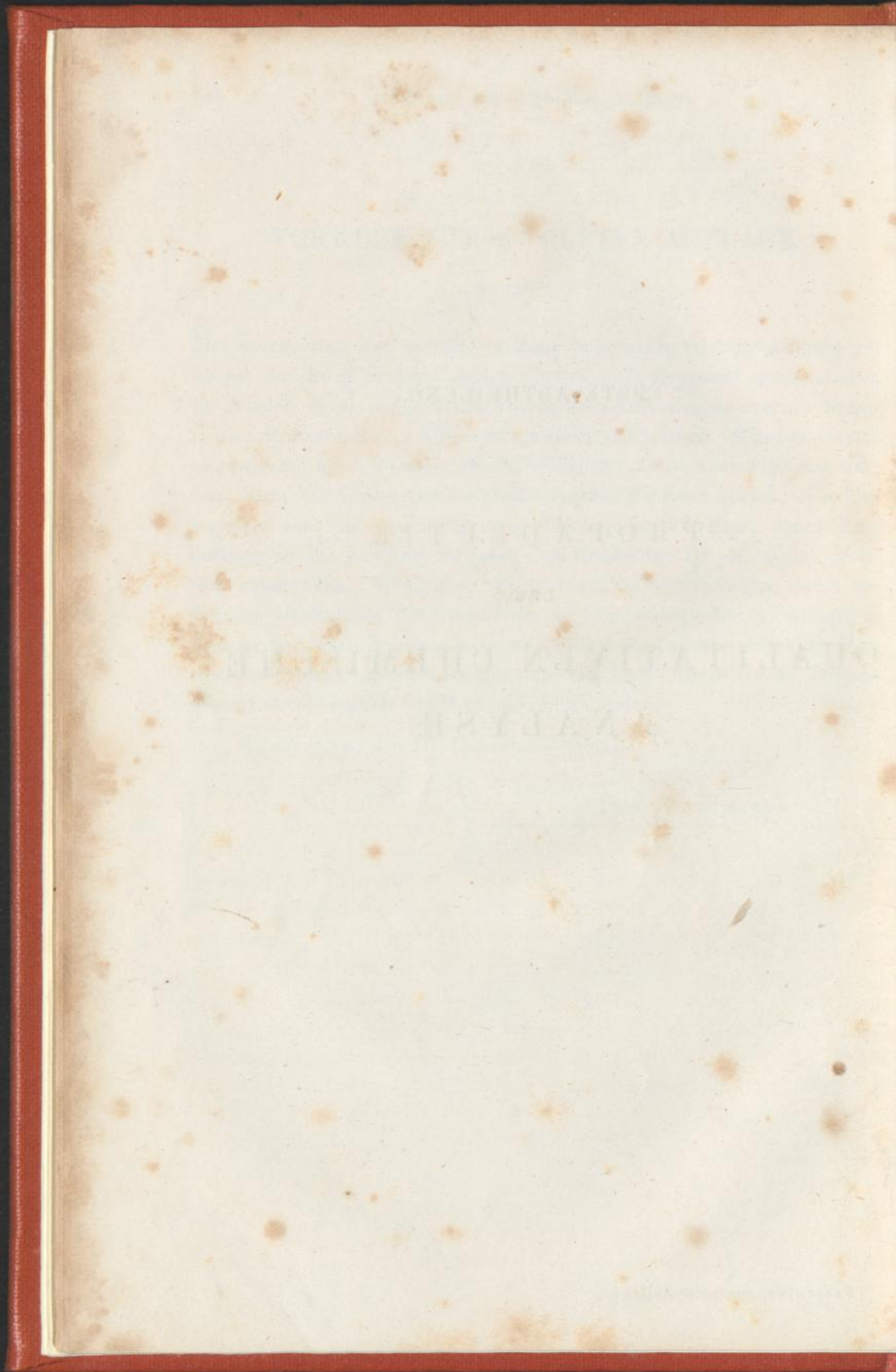


ERSTE ABTHEILUNG.

PROPÄDEUTIK

DER

QUALITATIVEN CHEMISCHEN
ANALYSE.



Ueber
Begriff, Aufgabe, Zweck, Nutzen und Gegenstand
der
qualitativen chemischen Analyse
und
über die Bedingungen,
worauf ein erfolgreiches Studium derselben beruht.

Die Chemie ist, wie bekannt, die Wissenschaft, welche uns die Stoffe, aus denen unsere Erde besteht, ihre Zusammensetzung und Zersetzung, überhaupt ihr Verhalten zu einander kennen lehrt. Eine besondere Abtheilung derselben wird mit dem Namen analytische Chemie bezeichnet, insofern sie einen bestimmten Zweck, nämlich die Zerlegung (die Analyse) zusammengesetzter Körper und die Ausmittelung ihrer Bestandtheile verfolgt. Wird bei dieser Ausmittelung der Bestandtheile nur auf die Art derselben Rücksicht genommen, so ist die Analyse eine qualitative, soll aber die Menge jedes einzelnen Stoffes erforscht werden, so ist sie eine quantitative. Die erstgenannte hat daher zur Aufgabe, die Bestandtheile einer unbekannten Substanz in schon bekannten Formen darzustellen, so dass diese neuen Formen sichere Schlüsse auf die Anwesenheit der einzelnen Stoffe gestatten. Der Werth ihrer Methode hängt von zwei Umständen ab, sie muss nämlich erstens unfehlbar und zweitens möglichst schnell zum Ziele führen. — Die Aufgabe der quantitativen Analyse hingegen ist, die durch die qualitative Untersuchung bekannt gewordenen Stoffe in Formen darzustellen, welche eine möglichst scharfe Gewichtsbestimmung zulassen, oder auf andere Art die Ermittlung ihrer Quantität herbeizuführen.

Die Wege, auf welchen diese verschiedenen Zwecke erreicht werden, weichen, wie natürlich, sehr von einander ab. Es muss daher das Studium der qualitativen und quantitativen Analyse getrennt, und der Natur der Sache nach mit der Erlernung der ersteren der Anfang gemacht werden.

Nachdem so der Begriff und die Aufgabe der qualitativen Analyse im Allgemeinen festgestellt ist, müssen zuerst die Vorkenntnisse, welche zur Beschäftigung damit berechtigen, der Rang, welchen sie überhaupt

im Gebiete der Chemie einnimmt, die Gegenstände, auf die sie sich erstreckt und ihr Nutzen erwogen, sodann aber die Hauptpunkte, auf welche ihr Studium sich stützt, die Hauptabtheilungen, in welche es zerfällt, in Betrachtung gezogen werden.

Eine Beschäftigung mit qualitativen Untersuchungen setzt vor Allem eine Bekanntschaft mit den chemischen Elementen und ihren wichtigsten Verbindungen, wie auch mit den Grundsätzen der Chemie voraus, und erfordert Uebung in der Erklärung chemischer Processe. Sie verlangt ferner strenge Ordnung, grösste Reinlichkeit und ein gewisses Geschick beim Arbeiten. Kommt hierzu noch die Gewöhnung, in allen Fällen, in welchen der Erfahrung widersprechende Erscheinungen eintreten, den Fehler stets zuerst an sich, oder vielmehr an dem Mangel einer zum Eintreten der Erscheinung nothwendigen Bedingung zu suchen, wie diese Gewöhnung ja aus dem festen Vertrauen auf die Unveränderlichkeit der Naturgesetze hervorgehen muss, so ist Alles gegeben, das Studium der analytischen Chemie zu einem erfolgreichen zu machen.

Obgleich sich nun die chemische Analyse auf die allgemeine Chemie stützt und ohne Kenntnisse in derselben nicht ausgeübt werden kann, so muss sie andererseits auch als ein Hauptpfeiler betrachtet werden, auf dem das ganze Wissenschaftsgebäude ruht; denn sie ist für alle Theile der Chemie, der theoretischen sowohl als der angewandten, fast von gleicher Wichtigkeit, und der Nutzen, den dieselbe dem Arzte, dem Pharmaceuten, dem Mineralogen, dem rationellen Landwirthe, dem Techniker und Anderen gewährt, bedarf keiner Auseinandersetzung.

Es wäre dies gewiss Ursache genug, die Sache mit möglichster Gründlichkeit, mit ernstem Eifer zu betreiben, brächte die Beschäftigung damit auch eben keine Annehmlichkeit mit sich, wie sie dies doch Jedem, der sich ihr mit Lust und Liebe hingibt, unzweifelhaft thun muss. Denn der menschliche Geist hat ein Streben nach Wahrheit, er gefällt sich im Lösen von Räthseln, und wo böten sich ihm mehr, bald leichter, bald schwerer zu lösende, als eben hier. Wie aber ein Räthsel, eine Aufgabe, deren Lösung wir nach längerem Sinnen nicht finden können, den Geist unlustig macht und entmuthigt, so ist dies auch bei jeder chemischen Untersuchung der Fall, wenn man dabei seinen Zweck nicht erreicht hat, wenn die Resultate nicht den Stempel der Wahrheit, der unumstösslichen Gewissheit tragen. Es muss daher ein Halbwissen, wie überall, so ganz besonders hier, für schlimmer als ein Nichtwissen erachtet und vor oberflächlicher Beschäftigung mit der chemischen Analyse ganz vorzüglich gewarnt werden.

Eine qualitative Untersuchung kann man in zweifacher Absicht anstellen, entweder nämlich zum Beweise, dass irgend ein bestimmter Körper in einer Substanz vorhanden oder nicht vorhanden sei, z. B. Kalk in Brunnenwasser; oder zweitens zur Nachweisung aller Bestandtheile einer chemischen Verbindung oder eines Gemenges. — Gegenstand einer chemischen Analyse aber kann, wie natürlich, jeder Körper sein.

Da aber nicht alle Elemente für die praktische Chemie von gleicher Wichtigkeit sind, indem nur eine gewisse Anzahl derselben in der Natur verbreiteter vorkommt und in der Pharmacie, den Künsten, Gewerben und der Landwirthschaft Bedeutung hat, während die anderen fast nur Bestandtheile selten vorkommender Mineralien sind, so werden in dem vorliegenden Werke, um Anfängern das Studium und praktischen Chemikern die Arbeit zu erleichtern, nur jene Elemente sammt ihren wichtigeren Verbindungen ausführlich, diese dagegen kürzer und in einer Weise behandelt, dass man das Studium derselben von dem jener ohne Schwierigkeit trennen kann.

Das Studium der qualitativen Analyse beruht nun hauptsächlich auf vier Punkten, nämlich erstens auf der Bekanntschaft mit den Operationen, zweitens auf dem Kennen der Reagentien und ihrer Anwendung, drittens auf der Kenntniss des Verhaltens der Körper zu den Reagentien, und viertens auf dem Verstehen des bei jeder Untersuchung einzuschlagenden systematischen Ganges.

Da sich hieraus ergibt, dass die chemische Analyse nicht nur ein Wissen, sondern auch ein Können erfordert, so liegt der Schluss nahe, dass weder eine bloss geistige Beschäftigung damit, noch ein rein empirisches Betreiben derselben zum Ziele führen kann, und dass dahin nur die vereinten Wege der Theorie und der Praxis gelangen lassen.

Erster Abschnitt.

Die Operationen.

§. 1.

Die Verrichtungen, wodurch man chemische Processe herbeiführt und die dadurch gewonnenen Educte oder Producte isolirt, werden mit dem Namen „chemische Operationen“ bezeichnet. Diese Verrichtungen sind in der synthetischen wie in der analytischen Chemie die nämlichen; sie erleiden nur, in Folge des abweichenden Zweckes und der geringen Quantitäten, mit denen man bei Analysen zu thun hat, gewisse Modificationen.

Die hauptsächlichsten bei qualitativen Untersuchungen in Anwendung kommenden Operationen sind folgende.

§. 2.

1. Die Auflösung.

Nimmt man das Wort Auflösung in seiner allgemeinsten Bedeutung, so versteht man darunter die Vereinigung irgend eines Körpers mit einer

Flüssigkeit zu einem homogenen Liquidum. Ist dieser Körper gasförmig, so wird die Auflösung Absorption, ist er flüssig, öfters Mischung genannt, ist er aber fest, so hat man eine Auflösung im engeren oder im gewöhnlichen Sinne.

Eine Auflösung wird um so mehr erleichtert, je feiner zertheilt der aufzulösende Körper ist. Die Flüssigkeit, wodurch die Lösung bewirkt wird, heisst das Auflösungsmittel. Geht dieses mit dem gelösten Körper eine chemische Verbindung ein, so ist die Auflösung eine chemische, geht es hingegen keine bestimmte Verbindung mit demselben ein, so hat man eine einfache Lösung. In einer solchen ist der gelöste Körper unverbunden, mit allen seinen ursprünglichen Eigenschaften, insofern dieselben nicht von seiner Form abhängig sind, enthalten; er scheidet sich unverändert ab, wenn das Lösungsmittel entfernt wird. Lässt man z. B. Kochsalz in Wasser zergehen, so hat man eine einfache Lösung. Der Geschmack derselben ist wie der des Salzes. Man erhält dieses in ursprünglicher Gestalt wieder, wenn man das Wasser verdunsten lässt. — Eine einfache Lösung heisst gesättigt, wenn das Lösungsmittel so viel von dem aufzulösenden Körper aufgenommen hat, als es vermag. Flüssigkeiten lösen aber im Durchschnitt um so grössere Mengen eines Körpers auf, je höher ihre Temperatur ist. Es kann sich also der Ausdruck — gesättigt — immer nur auf eine bestimmte Temperatur beziehen und es muss als Regel betrachtet werden, dass Erwärmung einfache Lösungen erleichtert und beschleunigt.

Eine chemische Lösung enthält den aufgelösten Körper nicht in dem Zustande und mit den Eigenschaften, die er zuvor besass; er ist nicht frei darin enthalten, sondern mit dem Lösungsmittel, welches seine Eigenschaften ebenfalls eingebüsst hat, zu einem neuen Körper innig verbunden, daher die Lösung jetzt die Eigenschaften dieses neu entstandenen Körpers zeigt. Eine chemische Lösung kann zwar durch Temperaturerhöhung ebenfalls beschleunigt werden, und sie wird es auch in der Regel, indem ja Erwärmung die Einwirkung der Körper auf einander überhaupt begünstigt; die Quantität des gelösten Körpers aber bleibt bei einer gegebenen Menge des Lösungsmittels auch bei verschiedenen Wärmegraden immer dieselbe, sie ist eine unabänderliche, eine von der Temperatur unabhängige.

Bei der chemischen Lösung nämlich haben das Lösungsmittel und der Körper, auf welchen es einwirkt, stets entgegengesetzte Eigenschaften; ihr Bestreben ist Ausgleich dieses Gegensatzes. Ist dieses Bestreben befriedigt, so fehlt der Grund zur weiteren Auflösung; es bleiben also weitere Quantitäten des festen Körpers unverändert. Die Lösung heisst alsdann ebenfalls gesättigt oder besser neutralisirt; der Punkt aber, welcher die beendigte Ausgleichung bezeichnet, heisst der Sättigungs- oder Neutralitätspunkt.

Die Stoffe, welche chemische Lösungen bewirken, sind in den meisten Fällen entweder Säuren oder Alkalien. Sie bedürfen mit wenigen

Ausnahmen zuvor eines einfachen Lösungsmittels, um als Flüssigkeiten zu erscheinen. Hat sich der Gegensatz zwischen Säure und Base ausgeglichen, und ist die neue Verbindung entstanden, so erfolgt der wirkliche Uebergang in flüssige Form nur dann, wenn der neue Körper die Eigenschaft hat, von der vorhandenen Flüssigkeit zu einer einfachen Lösung aufgenommen zu werden. Bringt man z. B. eine Auflösung von Essigsäure in Wasser mit Bleioxyd zusammen, so erfolgt zuerst eine chemische Verbindung der Säure mit dem Oxyd, sodann eine einfache Lösung des entstandenen essigsauren Bleioxyds in dem vorhandenen Wasser.

Auflösungen werden in chemischen Laboratorien nur selten so bewerkstelligt, dass man den zu lösenden Körper in einem mit Ausguss versehenen Mörser mit dem allmählich zuzusetzenden Lösungsmittel abreibt (wie dies in Apotheken häufig geschieht); man digerirt oder erhitzt vielmehr gewöhnlich die Substanzen mit der Flüssigkeit in Bechergläsern, Kochflaschen, Proberöhren oder Schalen. — Bei chemischen Lösungen ist es in der Regel am besten, den zu lösenden Körper zuerst mit Wasser (oder der überhaupt in Anwendung kommenden indifferenten Flüssigkeit) zusammenzubringen und dann allmählich die chemisch einwirkende Substanz zuzufügen. Man vermeidet so einen grossen Ueberschuss der letzteren, verhütet eine zu heftige Einwirkung und bewirkt, dass die Auflösung leicht und vollständig erfolgt. Nicht selten trifft es sich nämlich, dass das bei der chemischen Vereinigung entstehende Product sich nicht löst, wenn ein Ueberschuss des chemisch einwirkenden Lösungsmittels vorhanden ist. In dem Falle umhüllen die erst entstehenden, in der vorhandenen Flüssigkeit unlöslichen Theile des Salzes die noch ungelösten Partien und schwächen oder verhindern die weitere Einwirkung; so löst sich Witherit (kohlenaurer Baryt) leicht, wenn man ihn, gepulvert, mit Wasser übergiesst und allmählich Chlorwasserstoffsäure zufügt, schwer und unvollkommen dagegen, wenn man ihn in eine irgend concentrirte Lösung von Chlorwasserstoffsäure in Wasser einträgt; denn Chlorbaryum löst sich zwar in Wasser, nicht aber in wässriger Salzsäure.

Den Gegensatz zur Auflösung machen die zwei folgenden Operationen, die Krystallisation und die Präcipitation, in der Art, wie sie am häufigsten vorgenommen werden, indem sie in der Regel das Ueberführen eines flüssigen oder gelösten Körpers in feste Form zum Zwecke haben. Da beide im Durchschnitt auf derselben Ursache, nämlich auf dem Mangel an Lösungsmitteln beruhen, so ist ihre scharfe Begrenzung unmöglich, sie gehen in vielen Fällen in einander über. Wir betrachten jedoch beide gesondert, da sie sich in ihren extremen Formen wesentlich unterscheiden, und da die speciellen Zwecke, welche wir durch dieselben zu erreichen suchen, meist sehr verschieden sind.

§. 3.

2. Die Krystallisation.

Man versteht darunter im weiteren Sinne jede Operation, jeden Vorgang, wodurch ein Körper in eine feste, mathematisch bestimmbare, regelmässige Form übergeführt wird. Da jedoch solche Formen, welche wir Krystalle nennen, um so regelmässiger, also vollkommener, werden, je langsamer die Operation eingeleitet wird, so verbindet man mit Krystallisation stets den Nebengriff der langsamen Ausscheidung, des allmählichen Ueberganges in feste Form. Die Bildung der Krystalle hängt von der gesetzmässigen Anordnung der kleinsten Körpertheilchen (der Atome) ab; sie kann bloss stattfinden, wenn diesen freie Bewegung möglich ist, also in der Regel nur, wenn ein Körper aus flüssigem oder gasförmigem Zustande in den festen übergeht. Die Fälle, in denen ein blosses Glühen oder Erweichen eines starren Körpers schon hinreicht, dem Streben der Atome nach gesetzmässiger Anordnung (nach Krystallbildung) Folge zu geben, sind als Ausnahmen zu betrachten, z. B. das Trübwerden (die Krystallisation) des Gerstenzuckers, wenn er feucht wird.

Um eine Krystallisation einzuleiten, müssen in der Regel die Ursachen der flüssigen oder Gasform eines Körpers aufgehoben werden. Diese Ursachen sind entweder nur Wärme, z. B. bei geschmolzenen Metallen, oder nur Lösungsmittel, wie bei einer wässrigen Kochsalzsolution, oder beide vereinigt, wie bei einer heiss gesättigten Lösung des Salpeters in Wasser. Im ersten Falle erhält man also Krystalle durch Abkühlung, im zweiten durch Verdunstung und im dritten durch jedes der beiden Mittel. Der am häufigsten vorkommende Fall ist die Krystallisation durch Abkühlung heiss gesättigter Lösungen. — Flüssigkeiten, welche nach der Ausscheidung der Krystalle zurückbleiben, nennt man Mutterlaugen. — Starre Körper, welche weder Krystallform noch überhaupt krystallinisches Gefüge haben, heissen amorphe Körper.

Die Absicht bei der Krystallisation ist meistens entweder die Gewinnung des krystallisirten Körpers in fester Form, oder die Trennung desselben von anderen neben ihm in derselben Flüssigkeit aufgelösten Substanzen. Häufig bietet auch die Krystallgestalt und das Verhalten der Krystalle beim Stehen an der Luft, ihre Unveränderlichkeit, Verwitterbarkeit oder Zerflüsslichkeit, ein treffliches Mittel zur Unterscheidung von im Uebrigen ähnlichen Körpern, z. B. des schwefelsauren Natrons von schwefelsaurem Kali. — Krystallisationen nimmt man in der Regel in Schalen oder — bei ganz kleinen Mengen — in Uhrgläsern vor.

Wünscht man aus kleinen Flüssigkeitsmengen gut ausgebildete Krystalle, so lässt man jene an der Luft, besser noch unter einer Glasglocke, unter der sich auch ein offenes, halb mit concentrirter Schwefelsäure gefülltes Gefäss befindet, verdunsten. — Zur genaueren Beobachtung sehr kleiner Krystalle bedient man sich der Lupe oder des Mikroskops.

§. 4.

3. Die Fällung oder Präcipitation.

Sie unterscheidet sich von der Krystallisation dadurch, dass bei einer Fällung der Uebergang des gelösten Körpers in feste Form nicht wie bei jener allmählich, sondern plötzlich, oder wenigstens mehr oder minder rasch, erfolgt, gleichgültig, ob der sich abscheidende Körper krystallinisch oder amorph ist, ob er in der Flüssigkeit untersinkt, schwebt oder aufsteigt. Eine Fällung wird entweder veranlasst durch die Veränderung des Lösungsmittels, — so scheidet sich Gyps aus seiner Auflösung in Wasser augenblicklich ab, wenn man dieses durch Zusatz von Alkohol in verdünnten Weingeist verwandelt; — oder sie ist Folge der Ausscheidung eines in der vorhandenen Flüssigkeit unlöslichen Eductes, — so wird metallisches Kupfer gefällt, wenn man die Lösung des Chlorkupfers mit Zink in Berührung bringt, denn es wird dadurch abgeschieden und ist in dem vorhandenen Wasser nicht auflöslich; — oder die Ursache einer Fällung ist endlich das Entstehen neuer in der vorhandenen Flüssigkeit unlöslicher Verbindungen durch einfache oder doppelte Affinität (Wahlverwandtschaft), — so entsteht eine Fällung von oxalsaurem Kalk, wenn man essigsaurer Kalklösung Oxalsäure zusetzt, — von chromsaurem Bleioxyd, wenn gelöstes chromsaures Kali mit gelöstem salpetersaurem Bleioxyd vermischt wird. Bei solchen Zersetzungen durch einfache oder doppelte Affinität bleibt meistens eine der entstehenden Verbindungen, oder auch der educirte Körper, aufgelöst, wie in den angeführten Beispielen das Chlorzink, die Essigsäure und das salpetersaure Kali. Es können jedoch auch Fälle eintreten, in welchen sich Educt und Product oder zwei Producte niederschlagen und in der Flüssigkeit Nichts gelöst bleibt, z. B. beim Vermischen von schwefelsaurer Magnesialösung mit Barytwasser, oder beim Fällen einer Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd mit Chlorbaryum.

Der Zweck einer Fällung ist entweder, wie bei der Krystallisation, Gewinnung einer Substanz in fester Form, oder Trennung eines Körpers von anderen in derselben Lösung enthaltenen Stoffen. In der qualitativen Analyse dient diese Operation auch besonders häufig zur Erkennung von Körpern an der Farbe, überhaupt den Eigenschaften und dem Verhalten derselben, wenn sie isolirt oder in einer Verbindung niedergeschlagen werden. — Der feste Körper, welcher sich bei einer Fällung abscheidet, heisst Präcipitat oder Niederschlag, die Substanz, welche die Abscheidung unmittelbar veranlasst, das Fällungsmittel. Die Niederschläge werden je nach ihrer Beschaffenheit zu näherer Bezeichnung verschieden benannt; so unterscheidet man krystallinische, pulverige, flockige, käsige, gelatinöse Niederschläge u. s. w. Niederschläge, welche dem unbewaffneten Auge nur pulverig erscheinen, geben sich — unter dem Mikroskope betrachtet — nicht selten als aus lauter kleinen, oft sehr regelmässigen Kryställchen bestehend zu erkennen, und häufig lassen sich auf diese Weise scheinbar gleich

aussehende Niederschläge leicht und sicher unterscheiden. — Sind Niederschläge so fein zertheilt und so gering, dass ihre Theilchen nicht deutlich unterschieden werden können, und die Flüssigkeiten, in welchen sie suspendirt sind, nur unklar erscheinen, so bedient man sich der Ausdrücke Trübung, getrübt. — Die Abscheidung flockiger Niederschläge wird in der Regel durch starkes Schütteln, die Ausscheidung krystallinischer durch Umrühren und Reiben der von der Flüssigkeit benetzten Gefässwände mit einem Glasstabe, die Abscheidung der meisten Niederschläge endlich durch Erwärmen begünstigt. Je nach Umständen nimmt man daher Fällungen bald in Proberöhrchen, bald in Kolben, bald in Bechergläsern oder Schalen vor.

Zur mechanischen Trennung einer Flüssigkeit von einem darin suspendirten Körper wendet man bei der Analyse je nach den Umständen zwei verschiedene Operationen an, die Filtration und die Decantation.

§. 5.

4. Die Filtration.

Man erreicht durch diese Operation den eben angeführten Zweck, indem man die Flüssigkeit, welche von den darin befindlichen festen Körpertheilchen getrennt werden soll, sammt diesen auf einen Seihapparat giesst, und zwar in der Regel auf ein in einen Trichter zweckmässig gelegtes ungeleimtes Papier (Filter), da ein solches die Flüssigkeit leicht durchsickern lässt, die festen Theilchen aber vollständig zurückhält. Man wendet glatte und faltige Filter an, erstere, wenn der abzufiltrirende feste Körper benutzt werden soll, letztere, wenn es nur darauf ankommt, die durchlaufende Flüssigkeit (das Filtrat) klar zu erhalten. Die glatten Filter, welche so in den Trichter eingesetzt werden, dass sie überall fest anliegen, erhält man durch doppeltes Zusammenfallen eines kreisrunden Papiers, so dass die Falten rechte Winkel bilden. Die Anfertigung der faltigen Filter lässt sich besser zeigen als beschreiben. Wenn der Inhalt des Filters ausgewaschen werden soll, dürfen die Filter nicht über den Rand des Trichters hervorragen. — In den meisten Fällen ist es vortheilhaft, das Filter vor dem Aufgiessen anzufeuchten, weil das Filtriren alsdann nicht nur schneller von Statten geht, sondern auch von dem abzufiltrirenden Körper weniger leicht etwas durch die Poren gerissen wird. Das Papier, welches man zum Filtriren wählt, muss möglichst frei sein von unorganischen Substanzen, namentlich solchen, welche von Säuren gelöst werden (Eisenoxyd, Kalk). Nur selten entsprechen die käuflichen Filtrirpapiere in dieser Beziehung strengeren Anforderungen, und für feine Analysen empfehle ich daher unbedingt ein Aus-

waschen des anzuwendenden Papiers mit Säure und Wasser. — Man bedient sich hierzu zweckmässig des in Fig. 1 dargestellten Apparates. *A* ist eine Flasche mit abgesprengtem Boden, bei *a* und *b* liegen Glas-

Fig. 1.



platten, zwischen diesen die fertig geschnittenen und gefalteten Filter. In den Stopfen *c* ist eine kurze Glasröhre *d* eingepasst, und an diese der kleine Kautschuk-schlauch *e* befestigt, welchen man unten durch ein eingeschobenes Glasstäbchen oder einen Quetschhahn verschliesst. Die Flasche wird mit einer Mischung von 1 Theil Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht und 2 Theilen Wasser bis über *a* gefüllt und bleibt 12 Stunden stehen, dann öffnet man den Verschluss an *e* und lässt die Säure vollständig abfliessen. Nach wiederhergestelltem Verschlusse füllt man die Flasche mit klarem Brunnen- oder Regenwasser, lässt eine Stunde stehen, dann abfliessen, und wiederholt dies Auswaschen mit Brunnen- oder Regenwasser, bis das zuletzt ab-

laufende nicht mehr stark sauer reagirt; von jetzt an setzt man das Auswaschen mit destillirtem Wasser fort, bis eine ablaufende Probe des Waschwassers mit einigen Tropfen einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt, sich nicht mehr trübt. Die so ausgewaschenen Filter werden schliesslich, auf Fliesspapierunterlage und mit Fliesspapier bedeckt,

Fig. 2.



auf einem Siebe im Trockenschranke getrocknet. — Handelt es sich nur um das Auswaschen weniger Filter, so legt man diese in einander gefaltet wie beim Filtriren in einen Trichter, betröpfelt sie mit mässig verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure und wäscht sie nach einiger Zeit mit Wasser, zuletzt mit destillirtem, vollständig aus. — Ausser von seiner Reinheit hängt die Güte des Filtrirpapiers davon ab, dass es Flüssigkeiten rasch durchlaufen lässt, darin suspendirte Niederschläge aber, und zwar auch die feinpulverigen (schwefelsauren Baryt, oxalsauren Kalk), vollständig zurückhält.

Vermag man kein Papier zu erhalten, welches in dieser Beziehung genügt, so ist es zweckmässig, zwei Sorten vorrätig zu halten, ein dichteres zum Abscheiden sehr feiner Niederschläge und ein poröseres zum schnellen Abfiltriren gröberer Theilchen.

Die Trichter müssen von Glas oder Porzellan sein (§. 18. 10.); sie werden am besten auf ein Filtrirgestell gesetzt, welches denselben eine feste Lage sichert. Für die kleineren Filtrationen, wie sie bei qualitativen Analysen vorzukommen pflegen, ist folgende Form und Einrichtung der Gestelle zu empfehlen (Fig. 2, a. vor. S.).

§. 6.

5. Die Decantation oder das Abgiessen.

Man bedient sich dieser Operation häufig statt des Filtrirens, wenn die abzuscheidenden festen Theilchen ein bedeutend grösseres specifisches Gewicht als die Flüssigkeit, von der sie zu trennen sind, haben. Sie sinken alsdann schnell unter und setzen sich auf dem Boden ab, so dass man die überstehende Flüssigkeit entweder durch Neigen des Gefässes abgiessen oder mittelst eines Hebers oder einer Pipette abnehmen kann. — In manchen Fällen muss man sich der Decantation statt des Filtrirens bedienen, um Niederschläge von Flüssigkeiten, in welchen sie sich befinden, vollständig zu befreien, nämlich dann, wenn ein Niederschlag so gelatinös oder schleimig ist, dass er, auf das Filter gebracht, die Poren desselben rasch verstopft; in dem Falle würde in der That ein vollständiges Auswaschen des Niederschlages auf dem Filter unmöglich sein. — Zuweilen verbindet man Decantation und Filtration in der Art, dass man zwar den Niederschlag möglichst in dem Gefässe lässt, in welchem er sich abgesetzt hat, die Flüssigkeit aber — um sie völlig klar zu erhalten — durch ein Filter abgiesst.

§. 7.

6. Das Auswaschen oder Aussüssen.

Ist bei dem Filtriren oder Decantiren das Gewinnen des festen Körpers Zweck, so muss derselbe durch wiederholtes Waschen von der ihm noch anhängenden Flüssigkeit befreit werden. Diese Operation heisst Auswaschen oder Aussüssen. — Zum Auswaschen eines auf einem Filter gesammelten Niederschlages bedient man sich meistens der Spritzflasche (Fig. 3).

Die Zeichnung bedarf keiner weiteren Erklärung. Die Röhre *a* ist vorn in eine mässig feine offene Spitze ausgezogen. Bläst man in die stumpfwinklige Röhre, so wird aus *a* ein Wasserstrahl mit einer gewissen Heftigkeit herausgetrieben. Ein solcher ist alsdann zum Abspülen eines

Niederschlag besonders geeignet. Spritzflaschen von der angegebenen Einrichtung haben den Vortheil, dass sie auch gebraucht werden können,

Fig. 3.



wenn mit heissem Wasser ausgewaschen werden soll. Um die mit siedendem Wasser gefüllten besser halten zu können, versieht man sie entweder mit einer Handhabe oder man umgibt den Hals mit Kork und umbindet ihn dann mit Schnur. — Das Auswaschen beim Decantiren vollführt man einfach, indem man nach dem Abgiessen der Flüssigkeit den Niederschlag mit Wasser oder der sonstigen zum Auswaschen bestimmten Flüssigkeit aufrührt, ihn wieder absitzen lässt, neuerdings abgiesst etc.

Da von dem richtigen Auswaschen eines Niederschlages oft das Gelingen einer analytischen Operation geradezu abhängt, so sei gleich hier bemerkt, dass man sich daran gewöhnen muss,

die Operation erst dann zu beendigen, wenn man den Zweck derselben auch wirklich erreicht hat. Dies ist aber in der Regel erst dann der Fall, wenn der Niederschlag von der anhängenden Flüssigkeit vollständig befreit ist. Man verlasse sich dabei nicht auf Schätzen und Meinen, sondern verschaffe sich Gewissheit durch geeignete Prüfung des zuletzt ablaufenden Waschwassers. Ist der auszuwaschende Körper ein fixer, so genügt es meistens, einen Tropfen des Waschwassers langsam auf Platinblech zu verdampfen; vollständige Verflüchtigung lässt erkennen, dass man das Ziel erreicht hat.

§. 8.

7. Die Dialyse.

Zur Trennung gewisser gelöster Körper von anderen in derselben Lösung befindlichen wendet man zuweilen eine Operation an, welche — oberflächlich betrachtet — mit der Filtration eine gewisse Aehnlichkeit zu haben scheint, aber in Wirklichkeit von ihr aufs Wesentlichste verschieden ist, nämlich die Dialyse. Sie ist erst in neuester Zeit von Graham in die Wissenschaft eingeführt worden (Annal. der Chem. und Pharm. 121. 63.) und beruht auf dem ungleichen Verhalten in Wasser gelöster Körper zu feuchten Membranen. Eine Classe von Körpern, die Krystalloide, haben die Fähigkeit, geeignete Membranen, mit denen ihre Lösung in Berührung ist, zu durchdringen, — der zweiten Classe, den Colloiden, geht diese Eigenschaft ab, und man kann daher jene von diesen mit Hülfe der Membranwirkung trennen. Zu den Krystalloiden gehören alle krystallisirbaren Körper; zu den Colloiden die der Krystallisation nicht fähigen, wie Leim, Gummi, Dextrin, Caramel, Gerbsäure, Eiweiss, Extractiv-

stoffe, Kieselsäurehydrat etc. — Die Membran muss aus einer colloidalen Materie bestehen, z. B. aus thierischer Haut oder, und zwar am besten, aus Pergamentpapier, und auf der anderen Seite mit Wasser in Berührung sein. Die Wirkung erklärt Graham daraus, dass die Krystalloide sich das Wasser, welches die colloidale Zwischenwand aufgenommen hat, aneignen und so ein Medium für die Diffusion erhalten, während die gelösten Colloide das von der Membran aufgenommene Wasser nicht abzuschneiden und somit auch die Wandung nicht zu durchdringen vermögen. Als geeignete Apparate zu dialytischen Versuchen empfehlen sich die in Fig. 4 und 5 dargestellten. Bei Fig. 4 kommt die der Dialyse zu unterwerfende Flüssigkeit in das unten mit Pergamentpapier überbundene offene glockenförmige Glasgefäß, bei Fig. 5 in den unten mit Pergamentpapier über-

Fig. 4.

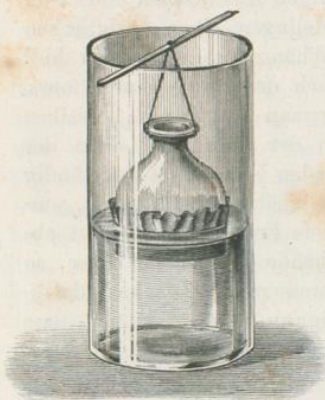
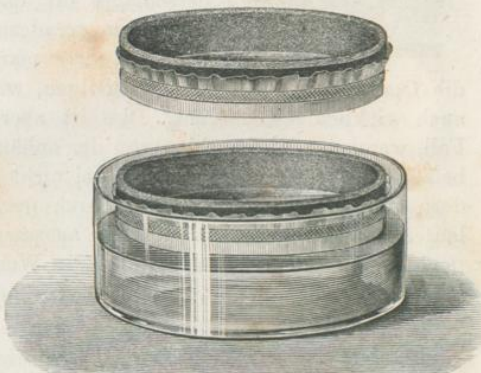


Fig. 5.



bundenen Reif. Der letztere besteht aus Holz oder besser aus Guttapercha. Die Pergamentpapierscheiben, mit welchen Glocke oder Reif überspannt werden sollen, müssen 3 oder 4 Zoll grösser sein als deren Grundfläche; sie werden befeuchtet übergespannt und mittelst Schnur oder elastischer Bänder befestigt, sollen aber nicht ganz fest angezogen sein. Das Pergamentpapier darf nicht porös sein; man prüft es, indem man es auf der oberen Seite mit reinem Wasser befeuchtet und beobachtet, ob sich nicht auf der unteren feuchte Stellen zeigen. Finden sich Fehlstellen, so müssen sie durch Auftragen von flüssigem Eiweiss und nachheriges Coaguliren desselben durch Erwärmen verbessert werden. Wenn der Dialysator fehlerfrei hergestellt ist, giesst man die zu untersuchende Masse in denselben. Ist dieselbe ganz flüssig, so kann man die Glocke wählen, enthält sie aber auch ungelöste feste Substanzen, so zieht man den Reif vor. Man sorgt dabei, dass die Flüssigkeit im Dialysator höchstens eine $\frac{1}{2}$ Zoll hohe Schicht bildet und veranlasst dann, dass die Membran in das Wasser im äusseren Gefässe, dessen Menge mindestens viermal so gross als die der zu dialysirenden Flüssigkeit sein soll, etwas eintaucht. Zu dem Ende

hängt man die Glocke zweckmässig in der in der Figur angedeuteten Weise auf, — den Reif aber lässt man einfach auf dem Wasser schwimmen. Nach 24 Stunden findet man die Hälfte bis drei Viertel der Krystalloidsubstanzen in dem äusseren Wasser, während die Colloidsubstanzen im Dialysator bleiben; höchstens gehen Spuren derselben mit in die äussere Flüssigkeit über. Bringt man den Dialysator wiederholt mit neuen Wassermengen in Berührung, so gelingt es den Colloidsubstanzen schliesslich alle Krystalloidsubstanzen zu entziehen. Die Dialyse kann namentlich bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen oft gute Dienste thun, um giftige Krystalloide aus colloidalen Leichentheilen etc. auszuziehen.

Der Operationen, durch welche man flüchtige Substanzen von minder oder nicht flüchtigen trennt, hat man vier, das Abdampfen, die Destillation, das Glühen und die Sublimation. Von diesen beziehen sich die ersten beiden stets auf Flüssigkeiten, die zwei anderen auf feste Körper.

§. 9.

8. Das Abdampfen.

Es ist eine der am häufigsten in Anwendung kommenden Operationen. Man stellt sie immer an, wenn man eine flüchtige Flüssigkeit von einem anderen minder oder nicht flüchtigen Körper, gleichgültig ob dieser flüssig oder fest ist, trennen will, im Falle bei dieser Trennung nur dieser zurückbleibende Körper gewonnen werden, der sich verflüchtigende aber unberücksichtigt bleiben soll; — also zum Beispiel, um der Lösung eines Salzes einen Theil des Wassers zu entziehen, damit das Salz krystallisire, — oder wenn man aus der Lösung eines nicht krystallisirbaren Körpers alles Wasser entfernen will, um denselben in trockner Form zu haben u. s. w. In beiden Fällen gibt man das sich verflüchtigende Wasser verloren und will nur im ersten Falle eine concentrirtere Flüssigkeit, im letzteren einen trocknen Körper gewinnen. Man erreicht diese Zwecke stets dadurch, dass man die zu entfernende Flüssigkeit in Gasform bringt, also in den gewöhnlichen Fällen durch Erhitzen derselben; zuweilen auch, indem man die Flüssigkeit längere Zeit mit der Atmosphäre, oder mit einer durch hygroskopische Substanzen (Schwefelsäurehydrat, Chlorcalcium etc.) stets trocken erhaltenen, abgeschlossenen Luftmenge in Berührung lässt; oder endlich in manchen Fällen, indem man die Flüssigkeit bei gleichzeitiger Anwendung hygroskopischer Substanzen in einen luftverdünnten Raum bringt. — Da bei qualitativen Analysen vor Allem jede Verunreinigung zu vermeiden ist, und eine solche um so eher stattfindet, je länger sich die Operation hinzieht, so dampft man in der Regel am besten ziemlich rasch, direct über der Weingeist- oder Gas-

flamme in Porzellan- oder Platinschalen, an einem abgeschlossenen, staubfreien Orte ab. Steht ein solcher nicht zu Gebot, so muss man zu dem ungleich misslicheren Mittel, die Schale zu bedecken, seine Zuflucht nehmen. Es kann dies zweckmässig mittelst eines grossen Glastrichters geschehen, den man in einen Retortenhalter so einklemmt, dass zwischen seinen Rändern und denen der Schale genügender Platz bleibt. Man gibt dem Trichter eine etwas schräge Lage, damit die herabfliessenden Tropfen in einem Glase aufgefangen werden können. Will man die Schale mit Papier bedecken, so muss dasselbe eben so rein sein, wie zum Filtriren, indem sonst durch die Dämpfe (namentlich wenn sie sauer sind) Eisenoxyd, Kalk etc. aufgelöst und durch die herabfallenden Tropfen in die Flüssigkeit übergeführt werden. — Dass diese Vorsichtsmaassregeln nur bei feineren Untersuchungen erforderlich sind, liegt auf der Hand.

Fig. 6.



Grössere Quantitäten von Flüssigkeiten werden zuweilen zweckmässig in schiefstehenden, mit einer Kappe von reinem Filtrirpapier bedeckten Glaskolben oder auch in tubulirten Retorten mit schräg aufwärts gerichtetem Halse und offenem Tubulus über der Gasflamme oder über Kohlenfeuer abgedampft. — Muss das Abdampfen bei 100° C. vorgenommen werden, so bedient man sich, sofern kein geeigneter Dampfapparat zu Gebote steht, des in Fig. 6 abgebildeten Wasserbades. — Ein Abdampfen zur Trockne führt man nicht gern über freiem Feuer, sondern entweder im Wasserbade, im Sandbade oder auf einer erhitzten Eisenplatte aus. — Ein unangenehmer Umstand beim Abdampfen ist, dass Porzellanschalen und Glasgefässe, die man beim Verdampfen grösserer Flüssigkeitsmengen nicht wohl vermeiden kann, ein wenig angegriffen werden, so dass die abdampfende Flüssigkeit durch die Bestandtheile des Porzellans und Glases mehr oder weniger verunreinigt wird, was bei feineren Analysen oft sehr störend ist. Ich deute diesen Punkt, der bei der quantitativen Analyse ausführlicher zu erörtern ist, hier nur an und bemerke nur noch, dass man es namentlich vermeiden muss, alkalische Flüssigkeiten in Glasgefässen abzudampfen, denn jene greifen in Siedehitze das Glas schon sehr merklich an.

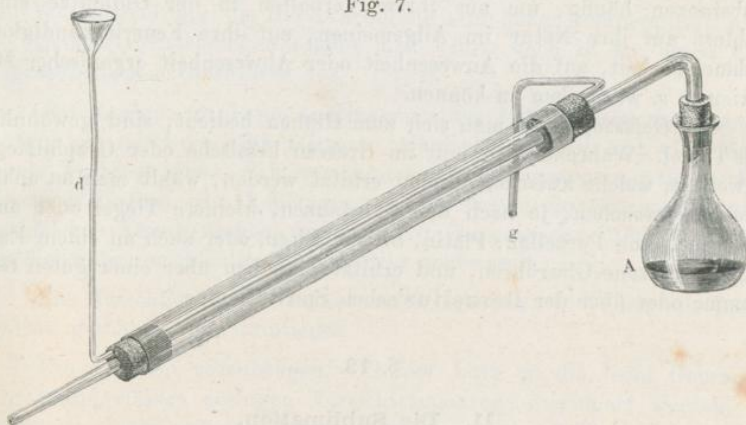
§. 10.

9. Die Destillation.

Sie hat die Trennung einer flüchtigen Flüssigkeit von einem weniger oder nicht flüchtigen festen oder flüssigen Körper zum Zweck, wenn dabei die sich verflüchtigende Flüssigkeit wieder gewonnen werden soll. Um diesen Zweck zu erreichen, muss man Sorge tragen, dass die Flüssigkeit aus der Dampfform, in welcher sie entfernt wurde, wieder in die tropfbar flüssige Form zurückgeführt werde. Bei einem Destillations-

apparate sind also jederzeit drei Theile zu unterscheiden, gleichgültig, ob dieselben getrennt werden können oder nicht; nämlich erstens ein Gefäss, in welchem die zu destillirende Flüssigkeit erhitzt, also in Dampfform übergeführt wird, — zweitens eine Vorrichtung, in der die Dämpfe abgekühlt, also wieder in die tropfbar-flüssige Form zurückgeführt werden, — und drittens eins, in welchem die durch Abkühlung der Dämpfe erhaltene Flüssigkeit (das Destillat) sich ansammelt. Im Grossen bedient man sich metallener Apparate (kupferner Destillirblasen mit Helm und Kühlröhren von Zinn) oder auch grosser Glasretorten; bei analytischen Arbeiten dagegen wendet man meist einen Apparat an, wie ihn die Fig. 7 zeigt.

Fig. 7.



In A wird die zu destillirende Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, die Dämpfe entweichen durch die in dem Stopfen eingepasste Röhre. Wie man sieht, ist dieselbe von einem weiteren Glasrohre umgeben, welches mit kaltem Wasser angefüllt ist. In dem Maasse, in welchem dieses die innere Röhre abkühlt, erhitzt es sich, weshalb man das Wasser perpetuirlich oder von Zeit zu Zeit erneuern muss, indem man durch d kaltes Wasser einfließen lässt; das heisse Wasser fliesst alsdann aus g in ein untergesetztes Gefäss aus. Als Vorlage dient ein Kölbchen oder Kochfläschchen.

§. 11.

10. Das Glühen.

Was das Abdampfen für Flüssigkeiten ist, ist das Glühen gewissermaassen für feste Körper. Es hat nämlich ebenfalls, wenigstens im Durchschnitt, die Trennung eines flüchtigen Körpers von einem weniger flüchtigen oder feuerbeständigen zum Zweck, wenn dabei nur der zurückbleibende beachtet wird. Das Glühen setzt immer die Anwendung einer hohen Temperatur voraus, wodurch es sich vom Trocknen unterscheidet.

Fresenius, qualitative Analyse.

Der Zustand, welchen der verflüchtigte Körper beim Erkalten annimmt, ob er also gasförmig bleibt, wie wenn man kohlen sauren Kalk glüht, — ob er flüssig wird, wie wenn man Kalkhydrat erhitzt, — oder fest, wie beim Glühen einer Salmiak enthaltenden Mischung, ist für die Benennung der Operation gleichgültig.

Der bereits genannte Zweck des Glühens ist der gewöhnliche. Zuweilen glüht man jedoch auch Substanzen, nur um ihren Zustand zu verändern, ohne dass sich dabei etwas verflüchtigt, z. B. bei der Ueberführung des Chromoxyds in die sogenannte unlösliche Modification u. s. w. — Bei analytischen Arbeiten endlich glüht man zu untersuchende Substanzen häufig, um aus ihrem Verhalten in der Glühhitze einen Schluss auf ihre Natur im Allgemeinen, auf ihre Feuerbeständigkeit, Schmelzbarkeit, auf die Anwesenheit oder Abwesenheit organischer Materien u. s. w. machen zu können.

Die Gefässe, deren man sich zum Glühen bedient, sind gewöhnlich die Tiegel. Während man nun im Grossen hessische oder Graphittiegel anwendet, welche zwischen Kohlen erhitzt werden, wählt man zu analytischen Versuchen, je nach den Substanzen, kleinere Tiegel oder auch Schälchen von Porzellan, Platin, Silber, Eisen, oder auch an einem Ende zugeschmolzene Glasröhren, und erhitzt dieselben über einer guten Gasflamme oder über der Berzelius'schen Spirituslampe.

§. 12.

11. Die Sublimation.

Verwandelt man feste Körper durch Erhitzen in Dämpfe und verdichtet diese wieder durch Abkühlung, so heisst diese Operation Sublimation; der verflüchtigte, wieder verdichtete Körper aber ein Sublimat. Die Sublimation ist daher eine Destillation fester Körper. Man wendet dieselbe meist zur Trennung verschieden flüchtiger Substanzen an. In der Analyse ist sie zur Erkennung mehrerer Körper, z. B. des Arsens, von grösster Wichtigkeit. Die Sublimirgefässe sind, je nach der Flüchtigkeit der Substanz, von sehr mannigfacher Gestalt. Sublimationen behufs der Analyse nimmt man in der Regel nur in am einen Ende zugeschmolzenen Glasröhren vor.

§. 13.

12. Das Schmelzen und Aufschliessen.

Man bezeichnet mit Schmelzen das Ueberführen eines festen Körpers in flüssige Form durch Hitze, und bezweckt mit dieser Operation im Durchschnitte die Vereinigung oder Zersetzung von Körpern. Verändert oder zersetzt man in Wasser und Säuren unlösliche oder schwerlösliche

Körper durch Zusammenschmelzen mit anderen in der Art, dass dieselben, oder vielmehr die neu entstandenen Verbindungen, nachher durch Wasser oder Säuren in Auflösung gebracht werden können, so heisst die Operation Aufschliessen. Das Schmelzen und Aufschliessen geschieht bei Analysen, je nach Umständen, in Porzellan-, Silber- oder Platintiegeln, welche in ein auf den Glühring der Gaslampe oder der Berzelius'schen Weingeistlampe ruhendes oder daran befestigtes Dreieck von mässig starkem Platindraht gesetzt werden. — Dreiecke aus dickem Eisendraht, namentlich wenn sie auch noch auf den dickeren messingenen oder eisenen Kochring der Lampe gelegt werden, gestatten, wegen der bedeutenden Wärmeableitung, die Hervorbringung sehr hoher Temperaturen nicht. — Kleinere Schmelzungen nimmt man häufig auch in am einen Ende zugeschmolzenen Glasröhren vor.

Die Körper, zu deren Analyse man das Aufschliessen vorzugsweise nöthig hat, sind die schwefelsauren alkalischen Erden und viele kiesel-saure Verbindungen. Das gewöhnliche Aufschliessungsmittel ist koh-lensaures Natron oder kohlensaures Kali, besser ein Gemenge beider zu gleichen Atomgewichten (siehe unten). In gewissen Fällen wird statt der kohlensauren Alkalien Barythydrat angewandt.

Das Aufschliessen mit kohlensauren Alkalien, wie auch mit Baryt-hydrat, geschieht im Platintiegel.

Um Schaden vorzubeugen, soll hier kurz an die beim Gebrauche von Platingefässen nöthigen Vorsichtsmaassregeln erinnert werden. Es dürfen in Platingefässen keine Substanzen behandelt werden, welche Chlor entwickeln; salpetersaure Alkalien, Kali- und Natronhydrat, Cyan-alkalimetalle, Metalle und Schwefelmetalle dürfen nicht darin geschmol-zen, leicht desoxydirbare Metalloxyde, Schwermetallsalze mit organischen Säuren und phosphorsaure Salze bei Gegenwart organischer Verbindun-gen nicht darin geglüht werden. Endlich leiden die Platintiegel, besonders in Bezug auf ihre Deckel, Noth, wenn man sie direct in starkes Kohlen-feuer setzt, weil sich alsdann durch Einwirkung der Asche leicht Kiesel-platin bildet, wodurch sie spröde und zerbrechlich werden. — Es ist sehr anzurathen, Platintiegel beim Glühen stets in Dreiecke von Platin-draht zu setzen. — Unrein gewordene Platintiegel werden durch Abrei-ben mit nassem Seesand, dessen Körner alle rund sind und nicht ritzen, gereinigt. Lassen sich Flecken dadurch nicht beseitigen, so schmelze man saures schwefelsaures Kali oder Borax in den Tiegeln, koche sie mit Wasser aus und polire sie zuletzt wieder mit Seesand.

Als eine mit dem Schmelzen verwandte Operation ist noch die fol-gende zu nennen.

§. 14.

13. Die Verpuffung.

Man versteht darunter im weiteren Sinne jede, gleichgültig durch welche Ursache herbeigeführte, mit Knall oder Geräusch verbundene Zersetzung. Im engeren Sinne meint man damit die Oxydation eines Körpers auf trockenem Wege, und zwar durch den Sauerstoff einer beigemengten Substanz, gewöhnlich eines salpetersauren oder chlorsauren Salzes, und verbindet hiermit den Begriff eines plötzlichen und heftigen, mit lebhafter Feuererscheinung und Geräusch oder Knall verbundenen Verbrennens.

Eine Verpuffung hat entweder die Gewinnung des zu erhaltenden Oxyds zum Zwecke, — so verpufft man Schwefelarsen mit Salpeter, um arsensaures Kali zu bekommen, — oder sie dient uns als Mittel, die Gegenwart oder Abwesenheit eines Körpers zu beweisen, — so kann man Salze auf Salpetersäure oder Chlorsäure prüfen, indem man beobachtet, ob sie beim Zusammenschmelzen mit Cyankalium verpuffen etc. — Zur Erreichung der ersten Absicht trägt man das völlig trockne Gemenge der Substanz und des Verpuffungsmittels portionenweise in einen glühenden Tiegel; — Prüfungen letzterer Art stellt man immer nur mit kleinen Quantitäten, am besten auf einem dünnen Platinblech oder in einem kleinen Löffelchen an.

§. 15.

14. Die Anwendung des Löthrohrs.

Diese Operation gehört nur der analytischen Chemie an und ist für dieselbe von äusserster Wichtigkeit. Wir haben zuerst die dazu nöthigen Apparate, sodann die Art ihrer Anwendung und endlich den Erfolg des Löthrohrblasens ins Auge zu fassen.

Das Löthrohr (Fig. 8) ist ein kleines, gewöhnlich aus Messing oder Argentan gefertigtes Instrument. Es wurde zuerst von den Metallarbeitern zum Löthen gebraucht und hat daher seinen Namen. Man unterscheidet daran drei Theile: erstens die zweckmässig mit einem Hornmundstück versehene Röhre *ab*, durch welche man mit dem Munde Luft einbläst; zweitens das kleine cylindrische Gefäss *cd*, in welches *ab* luftdicht eingedreht ist, es dient als Windkasten und zum Ansammeln der mitgerissenen Feuchtigkeit, — und drittens die ebenfalls in *cd* eingepasste kleinere Röhre *fg*, welche mit der grösseren einen rechten Winkel bildet und am vorderen Ende entweder durch ein fein durchbohrtes Platinplättchen geschlossen ist oder besser eine fein durchbohrte, luftdicht aufgedrehte Platinkappe *h* trägt. Letztere Vorrichtung, deren genauere Einrichtung die Fig. 9 zeigt, ist zwar etwas theurer, aber auch ungleich haltbarer als die erstere. Verstopft sich das Platinkäppchen mit der

Zeit, so bedarf es meistens nur eines Ausglühens desselben vor dem Löthrohre, um es wieder zu öffnen. — Die Länge des Löthrohrs

Fig. 8.

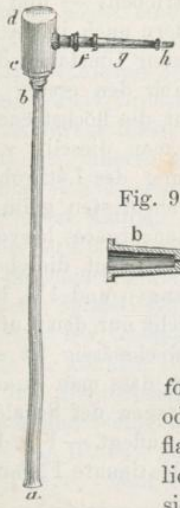


Fig. 9.



Fig. 10.

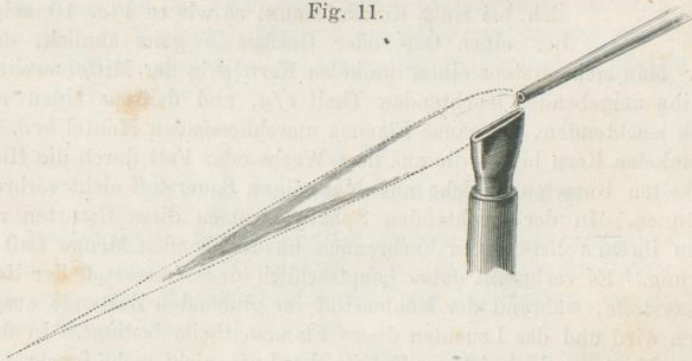


muss sich nach der Weite des deutlichen Sehens richten, sie beträgt gewöhnlich 20 bis 25 Centimeter. Die Form der Mundstücke ist verschieden. Manche ziehen solche vor, welche man mit den Lippen umschliesst, Andere solche von der Gestalt eines Trompetenmundstücks, welche man nur gegen die Lippen presst. Das Blasen mit letzteren ist weniger anstrengend, sie werden daher meist von denen vorgezogen, welche viel mit dem Löthrohre arbeiten.

Das Löthrohr dient dazu, einen fortdauernden feinen Luftstrom in eine Gas-, Lampen- oder Kerzenflamme, zuweilen auch in eine Weingeistflamme, zu führen. — Brennt eine solche unter gewöhnlichen Umständen, so sehen wir daran drei Theile, welche sich bei einer Kerzenflamme, so wie es Fig. 10 zeigt, bei einer Oel- oder Gasflamme ganz ähnlich, darstellen. Man sieht erstens einen dunklen Kern *a* in der Mitte, zweitens einen ihn umgebenden leuchtenden Theil *efg*, und drittens einen nur schwach leuchtenden, die ganze Flamme umschliessenden Mantel *bcd*. — Den dunklen Kern bilden die aus dem Wachs oder Fett durch die Hitze entwickelten Gasarten, welche aus Mangel an Sauerstoff nicht verbrennen können. In der leuchtenden Sphäre kommen diese Gasarten mit einer zu ihrem vollständigen Verbrennen unzureichenden Menge Luft in Berührung. Es verbrennt daher hauptsächlich der Wasserstoff der Kohlenwasserstoffe, während der Kohlenstoff im glühenden Zustande ausgeschieden wird und das Leuchten dieses Flammentheils bedingt. In dem äusseren Mantel endlich ist der Zutritt der Luft nicht mehr beschränkt, alle noch unverbrannten Stoffe verbrennen daselbst. Dieser Theil der Flamme hat die höchste Temperatur, und an der äussersten Spitze ist ihr heissester Punkt. Hält man in diese oxydable Körper, so oxydiren sie sich schnell, denn die Bedingungen dazu, hohe Temperatur und unbeschränkter Luftzutritt, sind gegeben. Es heisst daher der äussere Theil der Flamme die Oxydationsflamme. Bringt man dagegen oxydirte Körper, welche Neigung haben, ihren Sauerstoff abzugeben, in den leuchtenden Theil der Flamme, so findet das Entgegengesetzte Statt, das heisst, die Körper verlieren ihren Sauerstoff, er wird denselben von dem in dieser Sphäre befindlichen Kohlenstoff und dem noch unverbrannten Kohlenwasserstoff entzogen, sie werden reducirt. Der leuchtende Theil der Flamme heisst deshalb die Reductionsflamme.

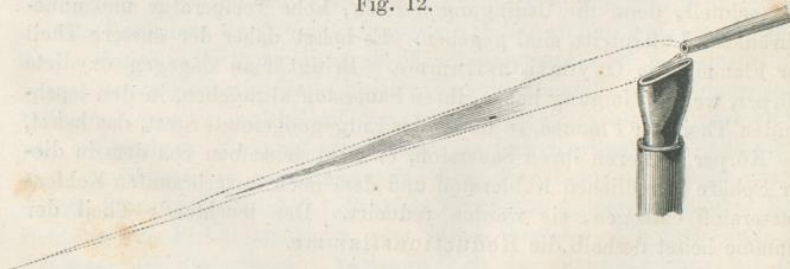
Führt man nun in eine Flamme von der Seite einen feinen Luftstrom ein, so ändert sich erstens die Form der Flamme, sie strebt nicht flackernd in die Höhe, sondern sie wird schmal und spitz in der Richtung des eingeblasenen Luftstromes nach der Seite getrieben, — und so findet zweitens nicht nur aussen um die Flamme, sondern auch innen in derselben ein Verbrennen Statt. Da durch den letzten Umstand die Hitze der Flamme ausserordentlich gesteigert und durch den ersten in engerem Raume concentrirt wird, so erklärt sich leicht die höchst energische Wirkung der Löthrohrflamme. — Je nachdem man dieselbe reducirend oder oxydirend wünscht, muss die Haltung des Löthrohrs und die Art des Einblasens verschieden sein. — Am leichtesten gelingt es, höchst wirksame Flammen beiderlei Art mittelst Leuchtgases hervorzubringen, welches aus einer platt zulaufenden Röhre ausströmt, die oben einen etwas schief abwärts gerichteten, 1 Centimeter langen und $1\frac{1}{2}$ bis 2^{mm} breiten Spalt hat, weil man bei der Gasflamme nicht nur den Luft-, sondern auch den Gasstrom reguliren kann. Sehr zweckmässig ist es, die stete Haltung des Löthrohrs dadurch zu erleichtern, dass man es auf eine verschiebbare Metallunterlage (z. B. den zum Tragen der Schalen etc. bestimmten Ring der Bunsen'schen Gaslampe) fest auflegt. — Fig. 11 stellt die zum Reduciren, Fig. 12 die zum Oxydiren bestimmte Flamme

Fig. 11.



dar. Die leuchtenden Theile sind schattirt. Um die Reducionsflamme hervorzubringen, hält man das Löthrohr so, dass seine Spitze sich am Rande der Flamme befindet, und bläst in die nicht zu schwache

Fig. 12.



Gasflamme einen nur mässigen Luftstrom ein. Es findet alsdann eine nur unvollkommene Mischung der Luft mit dem Gase Statt, und zwischen dem inneren bläulichen und dem äusseren kaum sichtbaren Theile der Flamme bleibt eine leuchtende und reducirende Zone, deren heissester Punkt etwas vor der Spitze des inneren Flammenkegels liegt. Die Oxydationsflamme erhält man, wenn man die Spitze des Löthrohrs ein wenig weiter in die Flamme einschiebt und bei schwächerer Gasflamme etwas stärker bläst. Luft und Gas mischen sich dadurch innig, es entsteht ein innerer spitzer, bläulicher, nur vorn ein wenig leuchtender Flammenkegel, umgeben von einem dünnen, spitzen, hellbläulichen, kaum sichtbaren Mantel. An der Spitze des inneren Kegels ist die heisseste Stelle der Löthrohrflamme, dorthin bringt manschwer schmelzbare Körper, die geschmolzen werden sollen, während man zu oxydirende Körper etwas vor die Spitze hält, damit es nicht an Luft zu ihrer Verbrennung fehlt. — Statt der Gasflamme kann man sich auch einer Oellampe mit breitem, nicht zu dünnem Dochte, auch wohl einer starken Wachskerze bedienen. — Zur Hervorbringung einer Oxydationsflamme genügt meistens schon eine kleine Weingeistlampe.

Das Blasen geschieht nur mit den Wangenmuskeln und nicht mit der Lunge. Man erlernt es leicht, wenn man sich eine Zeit lang übt, mit aufgeblasenen Backen ruhig zu athmen. Hat man es dahin gebracht, dass man auf diese Art ruhig fortathmen kann, auch wenn man das Löthrohr zwischen den Lippen hält, so bedarf es nur noch der Uebung, um ununterbrochen eine ruhige und stete Flamme hervorzubringen.

Die Unterlagen, auf welchen man die zu untersuchenden Körper der Löthrohrflamme aussetzt, sind in der Regel entweder Holzkohle, Platindraht oder Platinblech.

Der Holzkohle bedient man sich meistens als Unterlage, wenn man ein Metalloxyd oder dergleichen reduciren oder einen Körper auf seine Schmelzbarkeit prüfen will. Die zu prüfenden Substanzen bringt man in kleine konische Grübchen, welche man mit einem Messer oder einer kleinen Blechröhre in die Kohle gräbt. Sind Metalle in der Hitze der Reductionsflamme flüchtig, so verdampfen sie während der Reduction ganz oder theilweise. Die Metalldämpfe verbrennen beim Durchgang durch die äussere Flamme wieder zu Oxyd, und dieses legt sich als ein Anflug rings um die Probe an. Solche Anflüge heissen Beschläge. Viele derselben haben eigenthümliche Farbe, so dass daran die Metalle erkannt werden können. — Bei Auswahl der Kohlen hat man darauf zu sehen, dass sie gut ausgebrannt sind, weil sie sonst spritzen und die Probe wegschleudern. Die Kohle des Fichten-, Linden- oder Weidenholzes ist der Kohle festerer und aschereicherer Holzarten weit vorzuziehen. Man wähle glatte Stücke aus, da die knorrigten beim Erhitzen spritzen und die Proben wegschleudern. Am zweckmässigsten zersägt man die Kohle von reifem und gerade gespaltenem Fichtenholze in parallelepipedische Stücke; sind diese gut abgeblasen, so beschmutzen sie

die Hände nicht. Man gebraucht nur die Seiten, wo die Jahresringe auf der Kante stehen, weil sich auf den anderen die Flüsse auf der Oberfläche der Kohle ausbreiten (Berzelius). In neuerer Zeit findet man auch aus Holzkohlenpulver künstlich hergestellte Kohlenmasse im Handel, welche — in geeigneten Formen gepresst — handliche, reinliche und gute Unterlagen für Löthrohrversuche liefert.

Die Eigenschaften, welche die Holzkohle als Unterlage bei Löthrohrproben so werthvoll machen, sind: erstens ihre Unschmelzbarkeit; — zweitens ihr geringes Leitungsvermögen für Wärme, welches gestattet, dass eine Probe auf der Kohle stärker als auf jeder anderen Unterlage erhitzt werden kann; — drittens ihre Porosität, wodurch sie leicht schmelzbare Körper, z. B. Borax, Soda u. s. w., einsickern lässt, während unschmelzbare auf ihrer Oberfläche zurückbleiben; — viertens ihre Fähigkeit, oxydirte Körper zu reduciren, wodurch sie zur Reduction der Oxyde durch die innere Löthrohrflamme mitwirkt.

Des Platindrahtes und zuweilen auch des Platinbleches bedient man sich bei allen Oxydationsversuchen, ferner wenn man Körper mit

Fig. 13. Flussmitteln behandeln will, um ihre Löslichkeit in diesen, die Erscheinungen, welche sich beim Lösen derselben darbieten, und die Farbe der entstehenden Perlen zu erforschen, und endlich, wenn man einen Körper in die Flamme bringen will, um zu untersuchen, ob er dieselbe färbt. Man wählt Draht von der Stärke dünner Claviersaiten, schneidet ihn in 8 Centimeter lange Stücke und biegt jedes an beiden Enden zu einem kleinen Oehre um (Fig. 13). Beim Gebrauch befeuchtet man das Ohr mit einem Tropfen Wasser, taucht es, wenn ein Flussmittel angewandt werden soll, in das gepulverte ein und schmelzt den anhaftenden Theil in der Weingeist- oder Gasflamme zu einem Tropfen, welcher in dem Oehre hängen bleibt. Nach dem Erkalten befeuchtet man die Probe wiederum, bringt die zu prüfende Substanz hinzu, lässt sie in gelinder Hitze anschmelzen und setzt nun das Ohr je nach Umständen der inneren oder äusseren Löthrohrflamme aus.

Die Löthrohrflamme ist bei chemischen Untersuchungen besonders deswegen sehr geschätzt, weil ihre Wirkungen augenblicklich zu Resultaten führen. Diese Resultate sind von zweierlei Art. Entweder nämlich lernen wir nur die allgemeinen Eigenschaften des Körpers kennen, das heisst, wir erfahren, ob er feuerbeständig, flüchtig, schmelzbar ist u. s. w.; oder wir sehen an den eintretenden Erscheinungen sogleich, mit welchem speciellen Körper wir zu thun haben. Welcher Art diese Erscheinungen sind, werden wir zu betrachten Gelegenheit haben, wenn wir an das Verhalten der einzelnen Körper zu Reagentien kommen.

Da beim Gebrauche des Löthrohres die eine Hand in Anspruch genommen ist, da andauerndes Blasen Uebung und immer eine wenn auch nicht grosse Anstrengung erfordert, und da es endlich nicht ganz leicht ist, die Löthrohrflamme so stet zu erhalten, dass die derselben ausgesetzten Substanzen sich immer in den gerade gewünschten Theilen der Flamme befinden, so ging seit langer Zeit schon das Bestreben vieler Chemiker dahin, selbstthätige Löthrohrapparate herzustellen, und es sind viele solcher in Vorschlag und Aufnahme gekommen. Bald wird der Luftstrom mittelst eines Gasometers, bald mittelst eines Kautschukballons, bald nach Art des Wasser-Trommelgebläses etc. hergestellt. Bei weitem der einfachste selbstthätige Löthrohrapparat aber, der die meisten mit dem Löthrohre überhaupt erreichbaren Zwecke auf die beste und bequemste Art erreichen lässt, ist die ohne Leuchten und Russen brennende Flamme einer mit einem Schornstein versehenen Bunsen'schen Gaslampe, welche im folgenden Paragraphen besprochen werden wird.

§. 16.

15. Die Anwendung der Lampen, insbesondere der Gaslampen.

Zu den mannigfachen Erhitzungen, welche bei qualitativen Analysen vorkommen, zum Abdampfen, Destilliren, Glühen etc., bedient man sich in der Regel, da meist nur kleinere Substanzmengen zu erhitzen sind, der Lampen, und zwar entweder der Weingeistlampen oder, wenn Leuchtgas zur Verfügung steht, mit besonderem Vortheile der Gaslampen. — Von Weingeistlampen sind zwei Arten in Gebrauch, die einfache in Fig. 16 dargestellt, und die Berzelius'sche mit doppeltem Luftzuge (Fig 14). Bei der letzteren ist wohl zu berücksichtigen, dass der Weingeistbehälter

Fig. 14.

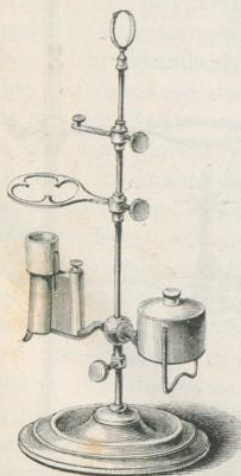


Fig. 15.



Fig. 16.

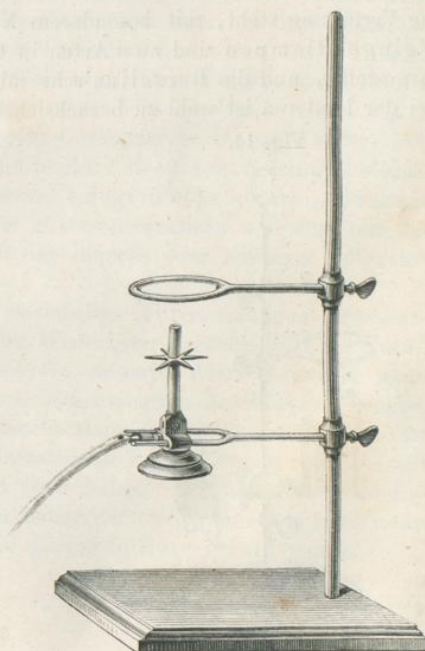
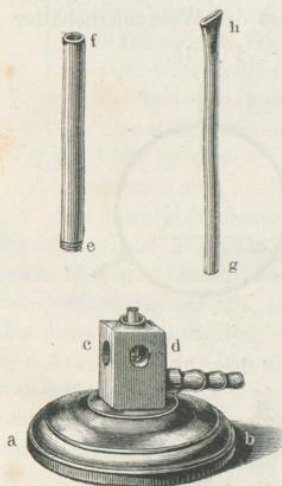


nur durch eine enge Röhre mit dem Behälter des Dochtes in Verbindung stehen, nicht aber geradezu in denselben übergehen darf, weil sonst beim Anzünden sehr häufig äusserst unangenehme Explosionen eintreten. — Ausserdem muss beachtet werden, dass der Schornstein nicht zu eng sei, und der Stöpsel auf der Oeffnung, durch welche man den Weingeist eingiesst, nicht luftdicht schliesse. — Man wähle eine Lampe, welche an einem Stativ herauf und herab geschoben werden kann. An demselben Stativ befinde sich ausserdem ein beweglicher Ring von Messing (Kochring) zum Aufsetzen von Schalen und Kolben, und ein zweiter von mässig starkem Eisendraht (Glühring), der den Drahtdreiecken als Unterlage dient, in welche man die Tiegel beim Glühen hängt. Von den verschiedenen Formen der genannten Lampen, welche man hat, ist die in Fig. 14 abgebildete eine der zweckmässigsten und schönsten. Fig. 15 zeigt ein in einem Eisendrahttring befestigtes Dreieck von Platindraht zum Einsetzen der Platintiegel beim Glühen. — Glasgefässe, namentlich Bechergläser, welche über der Weingeistlampe erhitzt werden sollen, stellt man zweckmässig auf ein Stück eines aus feinem Eisendraht bestehenden Netzes, wie es zur Darstellung mittelfeiner Siebe dient.

Von den vielen in Vorschlag gekommenen Gaslampen empfiehlt sich am meisten die Bunsen'sche. Sie ist in einfachster Form dargestellt in Fig. 17 und 18. *ab* ist ein Fuss von Gusseisen von 7 Centimeter

Fig. 18.

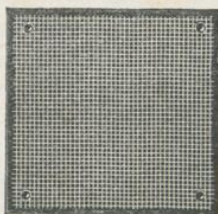
Fig. 17.



Durchmesser. In seinem Centrum ist befestigt der viereckige, oben etwas schräg zulaufende, von Messing gefertigte Theil *cd*, dessen Seiten 25^{mm} hoch und 16^{mm} breit sind. Derselbe hat eine cylindrische Höhlung, deren Tiefe 12^{mm} und deren Durchmesser 10^{mm} beträgt. Jede Seite des viereckigen Körpers hat 4^{mm} vom oberen Rande eine runde, in die innere Höhlung führende Oeffnung von 8^{mm} Durchmesser. Auf der einen Seite befindet sich 1^{mm} unter der runden Oeffnung ein Röhrenansatz, welcher dazu bestimmt ist, den das Gas zuführenden Schlauch von vulkanisirtem Kautschuk aufzunehmen. Der Ansatz ist zu dem Ende wellig abgedreht, seine Bohrung hat 4^{mm} Durchmesser. Das durch diese Röhre eindringende Gas strömt aus einer in der Mitte der Höhlung des viereckigen Stückes befindlichen, oben 4^{mm} dicken, unten dickeren, 3^{mm} über den Rand des viereckigen Stückes emporragenden Röhre aus, und zwar aus einem Spalte, der aus drei Radien eines Kreises gebildet erscheint, von denen je zwei einen Winkel von 120° mit einander bilden. Die Länge eines jeden Radius beträgt 1^{mm}, die Oeffnung des Spalts $\frac{1}{3}$ ^{mm}. — Im oberen Theil der Höhlung des viereckigen Stückes befindet sich ein Schraubengewinde; in dieses passt das Gewinde der 95^{mm} langen, an beiden Enden offenen Messingröhre *ef*, deren Durchmesser im Lichten 9^{mm} beträgt. Schraubt man diese auf, so ist die Lampe fertig. Oeffnet man den Gashahn, so strömt das Gas aus dem dreifachen Spalte in die Röhre *ef*, es mischt sich in dieser mit der durch die runden Oeffnungen *c* eindringenden Luft, und entzündet man jetzt dies Gemenge bei *f*, so erhält man eine gerade aufwärts strebende, bläuliche, gänzlich russfreie Flamme, welche man ganz nach Belieben durch Oeffnen des Hahns reguliren kann; sie dient, wenn sie klein gemacht wird, statt der gewöhnlichen einfachen Weingeistlampe, während die rauschende und bis zu 2 Decimeter lange Flamme, welche man bei starkem Gasstrom erhält, die Berzelius'sche Weingeistlampe trefflich ersetzt. — Lässt man die Flamme sehr klein brennen, so ereignet es sich nicht selten, dass sie zurückschlägt, d. h. dass nicht das Gemenge von Gas und Luft oben am Ausgange der Röhre *ef*, sondern dass das Gas bei seinem Austritt aus dem Spalte unten in der Röhre brennt. Diese Unannehmlichkeit lässt sich gänzlich vermeiden, wenn man die Röhre *ef* oben mit einem kleinen aus Drahtgeflechte gebildeten Häubchen bedeckt. — Kolben, Bechergläser etc., welche über der Gaslampe erhitzt werden sollen, stellt man am besten auf ein Netzblech. So nenne ich ein quadratisches Stück dünnes Eisenblech, auf welchem ein gleich grosses Stück Drahtnetz mit vier nahe an den Ecken angebrachten Nietnägeln befestigt ist (Fig. 19). Man kann sich zwar auch einfacher Drahtnetze bedienen, aber diese brennen über den Gaslampen in der Mitte rasch durch und bieten gegen das Zerspringen der Glasgefäße auch nicht die Sicherheit wie die haltbaren und ein gleichmässiges Erhitzen begünstigenden Netzbleche. — Will man die Gaslampe zu Versuchen mit dem Löthrohre benutzen, so lässt man die oben platt zulaufende und in einem Winkel von 68° zur Axe abge-

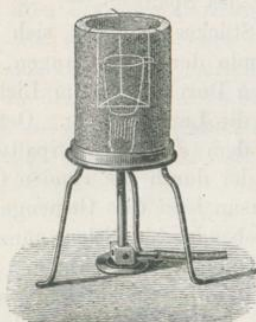
schnittene Röhre *gh* in die Röhre *ef* fallen. Hierdurch werden die Luftöffnungen im viereckigen Theil geschlossen, und es strömt nun aus dem

Fig. 19.



steins von Eisenblech
quantitativen Analysen

Fig. 20.



1 Centimeter langen und $1\frac{1}{2}$ bis 2^{mm} breiten Spalt, welchen die eingesenkte Röhre oben hat, reines mit leuchtender Flamme brennendes Gas aus. — Fig. 18 zeigt die Gaslampe eingeschoben in die Gabel eines eisernen Gestells. Sie ist so vor- und rück-, auf- und abwärts schiebbar. Der an derselben Säule befindliche Ring dient zum Tragen der zu erhaltenden Gegenstände. — Die sechs einen Kranz um die Röhre der Lampe bildenden Radian dienen zum Tragen eines Schornsteins von Eisenblech (s. Fig. 21) oder eines Porzellantellers, der bei quantitativen Analysen Verwendung findet.

Soll die Erhitzung eines Tiegels bis zur hellsten Rothgluth oder Weissgluth gesteigert werden, so bedient man sich des Gasgebläses. Aber auch ohne ein solches lässt sich die Wirkung der Gaslampe schon dadurch bedeutend steigern, dass man den Tiegel innerhalb einer kleinen Thonesse erhitzt, wie solche von O. L. Erdmann empfohlen worden sind. Fig. 20 zeigt die einfache Vorrichtung. Die Eisen haben 115^{mm} Höhe und 70^{mm} Durchmesser im Lichten. Die Wandung ist 8^{mm} dick.

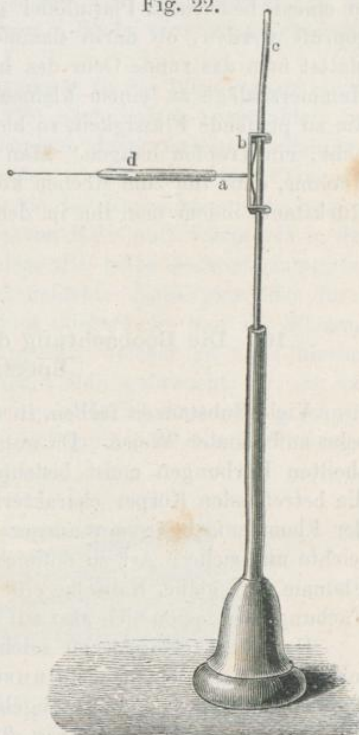
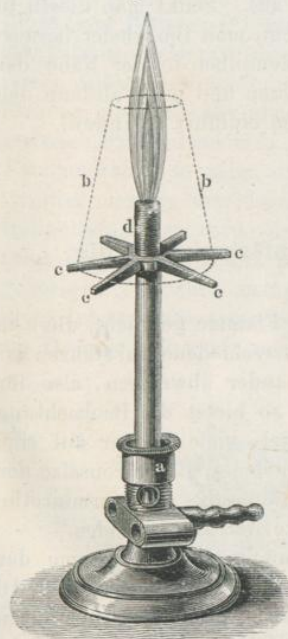
Soll die Gaslampe als Ersatz eines Löthrohrgebläses, also zu Reductions-, Oxydations-, Schmelz- und Verflüchtigungsversuchen dienen, sowie zur Beobachtung der Flammenfärbungen, so gibt ihr Bunsen*) eine etwas vervollkommnete Einrichtung, siehe Fig. 21. Man erkennt daran den zum Auf- und Abschrauben eingerichteten Theil *a*, sodann den oben 30^{mm} , unten 55^{mm} weiten konischen Schornstein von Eisenblech *b*, welcher auf den Trägern *cccc* so aufgesetzt wird, dass sich die Brennröhre *d* in der Axe des Schornsteins befindet und 45^{mm} unterhalb der oberen Mündung desselben endigt. Gestattet jene Vorrichtung eine leichte Regulirung des Luftzutrittes, so bedingt der Schornstein eine gestreckte, ruhig und gleichmässig brennende Flamme von der aus der Abbildung ersichtlichen Gestalt. Bei aufmerksamer Beobachtung erkennt man einen inneren Theil und zwei denselben umgebende Hüllen. Jener entspricht dem dunkelen Theile der gewöhnlichen leuchtenden Flamme und enthält das zuströmende, mit Luft gemischte, nicht brennende Gas. Stellt man den Gashahn so ein, dass die Spitze des inneren Theiles genau in die Ebene der oberen

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 111. 257.

Schornsteinöffnung fällt, so erhält man eine Flamme von völlig constanten Dimensionen, die unbeweglich und in ihren Theilen scharf begrenzt ist, auch sich jederzeit in ganz gleicher Beschaffenheit herstellen lässt. Der den inneren Theil zunächst umgebende Mantel enthält noch unverbrannten Kohlenwasserstoff, der äussere blauere besteht aus den letzten Verbrennungsproducten. Die heisseste Stelle der Flamme hat nach Bunsen's Berechnung eine Temperatur von etwa 2300°C . Sie liegt in den den inneren Theil der Flamme umgebenden Hüllen, und zwar in einer Zone, die sich von dem die Spitze des inneren Theiles schneidenden Querschnitt der Flamme einige Millimeter aufwärts und abwärts erstreckt. Diese Region nennen wir mit Bunsen den Schmelzraum; er dient, um Körper auf ihr Verhalten bei einer ungefähr 2300°C . betragenden Temperatur zu prüfen. Der äussere Rand dieses Schmelzraums wirkt als Oxydationsflamme, das Innere desselben als Reductionsflamme, welche

Fig. 22.

Fig. 21.



unmittelbar über der Spitze des inneren Theiles der Flamme am kräftigsten reducirt. In ausgezeichneter Weise lassen sich an der genannten Flamme die Färbungen erkennen, welche viele Körper den Flammen mittheilen, und deren genauere Beobachtung die Entdeckung mancher

Körper noch möglich macht, auch wenn sie in so kleinen Spuren vorhanden sind, dass sich alle übrigen Mittel als ganz unzulänglich erweisen. Wir besprechen diesen Gegenstand im folgenden Paragraphen. Hier sei nur noch erwähnt, dass man bei Anwendung der Gasflamme anstatt des Löthrohrs den grossen Vortheil hat, die Proben mittelst eines Halters andauernd an bestimmte Stellen der Flamme bringen zu können, Fig. 22 (a. v. S.) zeigt einen solchen Halter. Der Arm *a* ist mittelst der federnden Vorrichtung *b* an dem Säulchen *c* leicht verschiebbar; über den wagerechten Stift schiebt man das Glasröhrchen *d*, welches einen eingeschmolzenen Platindraht von ungefähr 0,15^{mm} Dicke trägt, der vorn zu einem Oehre umgebogen ist. Befeuchtet man letzteres und berührt damit das Pulver der zu prüfenden Substanz, so haftet dieses daran und sintert oder schmilzt daran fest, wenn man das Ohr neben der Flamme eine Zeit lang erhitzt und dann in dieselbe einführt. Decrepitirende Substanzen müssen zuvor in einem bedeckten Platinlöffel geglüht werden. Sollen Flüssigkeiten geprüft werden, ob darin flammenfärbende Substanzen gelöst sind, so plattet man das runde Ohr des haarförmigen Platindrahtes durch einige Hammerschläge zu einem kleinen Platinringe aus. Senkt man diesen in die zu prüfende Flüssigkeit, so bleibt darin, wenn man ihn wieder heraushebt, ein Tropfen hängen. Man verdunstet denselben in der Nähe der Flamme, ohne ihn zum Kochen kommen zu lassen und prüft alsdann den Rückstand, indem man ihn in den Schmelzraum einführt (Bunsen).

§. 17.

16. Die Beobachtung der Flammenfärbung und die Spectralanalyse.

Viele Substanzen färben, in eine farblose Flamme gebracht, diese in sehr auffallender Weise. Da nun die durch verschiedene Substanzen ertheilten Färbungen meist bedeutend von einander abweichen, also für die betreffenden Körper charakteristisch sind, so bietet die Beobachtung der Flammenfärbung ein ausgezeichnetes Mittel, viele Körper auf eine leichte und sichere Art zu entdecken. So ertheilen z. B. Natronsalze der Flamme eine gelbe, Kalisalze eine violette, Lithionsalze eine carminrothe Färbung und lassen sich also auf die einfachste Art unterscheiden.

Besonders geeignet zu solchen Beobachtungen ist die Flamme der mit Schornstein versehenen Bunsen'schen Gaslampe, wie solche in §. 16 beschrieben und in Fig. 21 abgebildet ist. Die zu prüfenden Substanzen bringt man mittelst des in Fig. 22 abgebildeten Halters am kleinen Ohr eines feinen Platindrahtes in den Schmelzraum der Gasflamme. In besonders auffallendem Grade färben die Flamme die Salze der Alkalien und alkalischen Erden. Vergleicht man verschiedene Salze einer und derselben Basis, so findet man, dass jedes Salz, sofern es nur in hohen Temperaturen irgend flüchtig ist, oder wenigstens die Verflüchtigung der

Base gestattet, die Flamme auf gleiche Art nur in verschiedener Stärke färbt, — und zwar färben die flüchtigsten am stärksten, also Chlorkalium stärker als kohlensaures, dieses stärker als kieselsaures Kali. Nicht selten lässt sich die Flammenfärbung durch Zusatz eines die schwerflüchtige Verbindung zersetzenden Körpers herbeiführen oder erhöhen. So lässt sich in Silicaten, welche nur einige Procente Kali enthalten, das Kali durch Flammenfärbung ohne Weiteres nicht mehr nachweisen, wohl aber, wenn man etwas reinen Gyps zusetzt, weil dieser die Bildung von kieselsaurem Kalk und von hinreichend flüchtigem schwefelsaurem Kali veranlasst.

So entscheidend nun aber auch die blosse Flammenfärbung die Anwesenheit einzelner reiner Metallverbindungen erkennen lässt, so scheinbar werthlos wird solche, wenn die Verbindungen mehrerer Metalle gemischt sind; so erscheint bei Gemengen von Kali- und Natronsalzen nur die Natron-, bei Gemengen von Baryt und Strontiansalzen nur die Barytflamme etc. — Diesem Uebelstande lässt sich aber auf zweierlei Art mit dem überraschendsten Erfolge begegnen. Beide Forschungsarten sind Entdeckungen der neueren Zeit.

Die eine Art, von Cartmell*) zuerst in die Wissenschaft eingeführt, von Bunsen**) und von Merz*** noch weiter ausgebildet, besteht darin, dass man die gefärbten Flammen durch farbige Medien (gefärbte Gläser, Indigolösung etc.) betrachtet. Indem diese die Flammenfärbung eines Metalls auslöschen, lassen sie die des beigemengten hervortreten. Bringt man z. B. ein Gemenge von Kali- und Natronsalz in den Flammenrand, so zeigt die Flamme bloss die gelbe Natronfärbung, betrachtet man sie aber durch ein tiefblau gefärbtes Kobaltglas oder durch Indigolösung, so wird die Natronfärbung ausgelöscht und die Flamme zeigt die violette Kalifärbung. Der Apparat, welcher zu allen hierher gehörigen Versuchen ausreicht, ist einfach. Man gebraucht: 1. ein aus Spiegelplatten zusammengesetztes Hohlprisma, Fig. 23, dessen Hauptschnitt ein Dreieck bildet mit zwei Seiten von 150^{mm} und einer von 35^{mm} Länge.

Fig. 23.



Die zur Füllung desselben dienende Indigolösung bereitet man, indem man 1 Thl. Indigo in 8 Thln. rauchender Schwefelsäure auflöst, 1500 bis 2000 Thle. Wasser zusetzt und die Lösung dann filtrirt. Beim Gebrauch

*) Philosophical Magaz. XVI. 328.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. 111. 257.

***) Journ. f. prakt. Chem. 80. 487.

führt man das Prisma in horizontaler Richtung in der Weise dicht vor dem Auge vorbei, dass die Strahlen der beobachteten Flammen immer dickere Schichten des auslöschenden Mediums durchdringen müssen.

2. Ein blaues, ein violettes, ein rothes und ein grünes Glas. Das blaue ist durch Kobaltoxydul, das violette durch Manganoxyd, das rothe (Ueberfangsglas) durch Kupferoxydul und das grüne durch Eisenoxyd und Kupferoxyd gefärbt. Die im Handel vorkommenden Sorten, wie sie zur Verzierung von Fenstern verwendet werden, haben in der Regel die richtigen Nüancen. — Wie die durch verschiedene Körper gefärbten Flammen erscheinen, wenn man sie durch die genannten Medien betrachtet, und durch welche Combinationen man die einzelnen erkennt, wird im dritten Abschnitte bei den betreffenden Basen und Säuren besprochen werden.

Die zweite Art, die Spectralanalyse, hauptsächlich von Kirchhoff und Bunsen in die Wissenschaft eingeführt, besteht darin, dass man die Strahlen der gefärbten Flammen zunächst durch einen engen Spalt, sodann durch ein Prisma fallen lässt, und dass man die so gebrochenen mittelst eines Fernrohrs betrachtet. Man erhält so für jedes die Flamme färbende Metall ein besonderes Spectrum, bald ein aus vielen neben einander liegenden gefärbten Linien gebildetes, wie bei Baryt, — bald eines, welches nur aus zwei getrennt von einander liegenden, verschieden gefärbten Linien besteht, wie bei Lithion, — und bei Thallium eines, welches nur aus einer einzigen grünen Linie besteht. Diese Spectra sind auf zweifache Art charakteristisch, einmal dadurch, dass die Spectrallinien eine bestimmte Farbe, und sodann dadurch, dass sie einen bestimmten Ort haben.

Letzterer Umstand bedingt es denn auch, dass bei der Spectralbeobachtung in Gemischen flammenfärbender Metallverbindungen jedes Metall ohne alle Schwierigkeit neben dem anderen erkannt werden kann; so liefert eine Flamme, in welche man ein Gemenge von Kali-, Natron- und Lithionsalz bringt, die Spectra der einzelnen Metalle neben einander in vollkommenster Reinheit.

Kirchhoff und Bunsen haben zwei Apparate construirt, welche zur Spectralbeobachtung geeignet sind und die Messung der Orte, an denen die Spectrallinien erscheinen, zulassen. Beide beruhen ganz auf denselben Principien, der grössere und vollkommenste ist beschrieben und abgebildet in Poggendorff's Annalen 113. 374, und in der Zeitschrift für analytische Chemie 1862. 49, — der kleinere einfachere und deshalb billigere, welcher für die gewöhnlichen Zwecke ausreicht und in den Laboratorien besonders häufig benutzt wird, soll hier beschrieben werden. Fig. 24 stellt ihn dar.

Auf der Mitte der kreisförmigen Eisenplatte *A* ist das Prisma, dessen brechende Flächen Kreise von etwa 25^{mm} Durchmesser sind, durch einen Bügel befestigt, der auf die obere Fläche des Prismas drückt und unten an die Eisenplatte angeschraubt ist. Auf derselben Platte sind auch die drei Rohre *B*, *C*, *D* ein für alle Mal befestigt. Ein jedes Rohr

ist an einen Metallklotz gelöthet, wie er in Fig. 24 b in grösserem Maassstabe dargestellt ist. Dieser Klotz enthält die Muttern für zwei Schrauben, welche durch weitere Oeffnungen der Eisenplatte hindurchgehen und

Fig. 24.

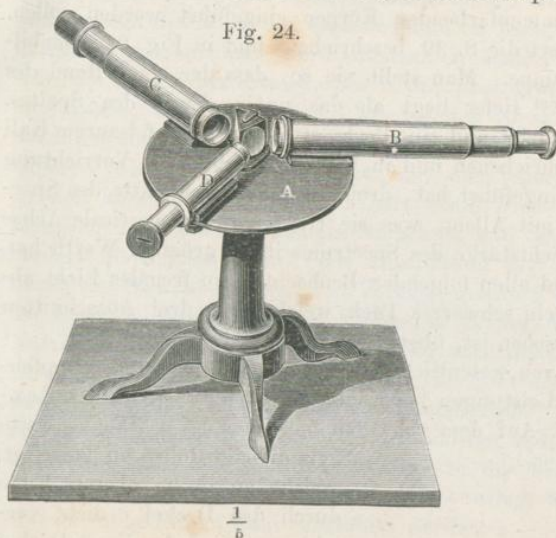
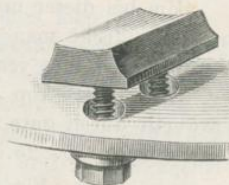


Fig. 24 b.



festgezogen sind, nachdem das Rohr seine richtige Stellung erhalten hat. *B* ist das Beobachtungsfernrohr; es hat eine etwa sechsmalige Vergrösserung und ein Objectiv von 20^{mm} Durchmesser. Das Rohr *C* trägt den zum Einlassen des Lichtes bestimmten senkrechten Spalt. Derselbe ist in ein Stanniolblättchen eingeschnitten*). Das Rohr *D* trägt eine photographische Abbildung einer Millimeterscale, die auf einer Glasplatte in der Camera obscura in dem Maassstabe von etwa $\frac{1}{15}$ hergestellt ist. Dieselbe ist mit Stanniol so weit gedeckt, dass nur der schmale Streifen, auf dem die Theilstriche und die Zahlen sich befinden, sichtbar ist. Diese Scale wird durch eine dicht dahinter aufgestellte Gas- oder Kerzenflamme erleuchtet.

Die Achsen der Rohre *B* und *D* gehen auf die Mitte der einen Prismenfläche und sind gegen diese gleich geneigt, die Achse von *C* geht auf die Mitte der anderen Prismenfläche. In Folge dieser Stellung erscheinen die durch Brechung des durch *C* kommenden gefärbten Lichtes entstehenden Spectren und das durch totale Reflexion entstehende Spiegelbild der in *D* befindlichen Scale an einem und demselben Orte, so dass die Stellen der Spectrallinien auf der Scale abgelesen werden können. Dem Prisma ist ungefähr die Stellung gegeben, bei der die Ablenkung der Strahlen der Natriumlinie ein Minimum ist, dem Fernrohre die Richtung, bei der

*) Der Stanniolspalt ist nur bei sehr vorsichtigem Gebrauche von Dauer. Für Laboratorien empfehlen sich daher solidere, in Messing ausgeführte Einrichtungen weit mehr.

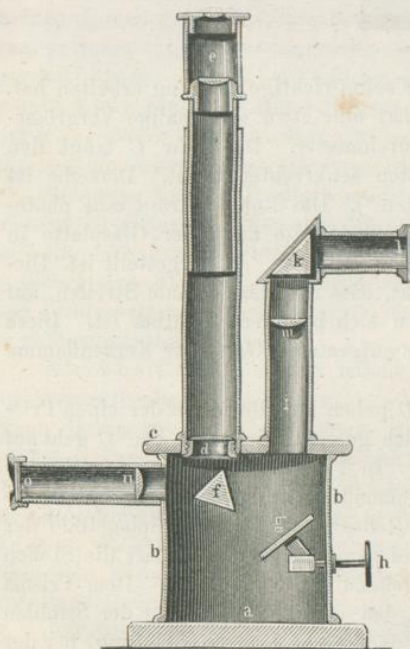
die rothe und die violette Kaliumlinie etwa gleichweit von der Mitte des Gesichtsfeldes abstehen.

Zehn Centimeter von dem Spalte bringt man die farblose Flamme an, in welche die flammenfärbenden Körper eingeführt werden sollen. Die beste Flamme liefert die S. 29 beschriebene und in Fig. 21 abgebildete Bunsen'sche Lampe. Man stellt sie so, dass der obere Rand des Schornsteins etwa 20^{mm} tiefer liegt als das untere Ende des Spaltes. Nachdem man sie entzündet und eine Perle, etwa von schwefelsaurem Kali mittelst der S. 29 beschriebenen und in Fig. 22 abgebildeten Vorrichtung in den Schmelzraum eingeführt hat, dreht man die Eisenplatte des Spectralapparates, welche mit Allem, was sie trägt, um ihre verticale Achse drehbar ist, bis die Lichtstärke des Spectrums ihren grössten Werth hat.

Um bei dieser und allen folgenden Beobachtungen fremdes Licht abzuhalten, deckt man ein schwarzes Tuch, welches mit drei Ausschnitten für die drei Rohre versehen ist, über diese und das Prisma.

Ein Spectroskop von wesentlich abweichender Einrichtung, empfehlenswerth durch gute Leistungen bei relativ billigem Preis, ist das Rexroth'sche *) Fig. 25. Auf dem schweren runden Fuss *a* ist eine weite

Fig. 25.



cylindrische Röhre *bb* befestigt, welche an ihrem oberen Ende durch den Deckel *c* dicht verschlossen wird. In diesen Deckel ist auf der einen Seite das Fernrohr *de* und gegenüber die Spaltvorrichtung *il* fest angebracht. Letztere ist auf nebenstehender Figur um einen rechten Winkel verdreht gezeichnet, damit die innere Einrichtung sich besser wahrnehmen lässt. Die Vorrichtung besteht aus dem verstellbaren Spalt *l*, dem Reflexionsprisma *k* und der Linse *m*, welche die von dem Spalte kommenden Strahlen parallel macht und auf den Planspiegel *g* gelangen lässt, von wo dieselben nach dem Flintglasprisma *f* reflectirt werden, um aus dessen oberer Fläche in das darüber befindliche Fernrohr einzutreten und durch das Ocular wahrgenommen zu werden.

Der belegte Planspiegel *g* wird durch die Kopfschraube *h* um eine hori-

*) Zeitschrift f. analyt. Chem. 3. 443.

zontal liegende Achse bewegt, wodurch es möglich wird, das im Fernrohr wahrzunehmende Bild von einer Seite des Sehfeldes nach der entgegengesetzten zu bewegen und hierdurch die verschiedenen Punkte des Spectrums nach und nach in die Mitte des Gesichtsfeldes zu bringen. Der Seite des Flintglasprismas f , aus der die Lichtstrahlen austreten, gegenüber befindet sich die Scalenvorrichtung; bei o die photographirte Scale und bei n eine Linse, welche die von o kommenden Strahlen unter sich parallel macht, so dass sie, von der oberen Fläche des Flintglasprismas in das Objectiv des Fernrohrs reflectirt, mit dem Spectrum zugleich gesehen werden können. Die unverrückbare Scale wird durch ein kleines Oelämpchen oder eine Gasflamme erleuchtet und erscheint durch das ganze Sehfeld gleichmässig hell. Die Einstellung der Natriumlinie geschieht durch die Schraube h , was den Vortheil gewährt, dass man beim Ablesen der Scale bei weit entfernten Linien, z. B. der blauen Kaliumlinie, die Natriumlinie um 20 Theilstriche weiter nach links verlegen kann, um die zu messende Linie mehr in die Mitte des Sehfeldes zu bringen und hierdurch ein bequemerer Ablesen zu ermöglichen. In diesem Falle würde zu der erhaltenen Zahl noch 20 zu addiren sein, und im umgekehrten Falle, wenn um eine rothe Linie mehr in die Mitte zu bringen die Natriumlinie um 20 Theilstriche nach rechts verlegt worden wäre, müsste 20 von der abgelesenen Zahl subtrahirt werden.

Die Spectra, welche die Alkalien und alkalischen Erden liefern, sind auf Tafel I. Fig. 1 abgebildet. Das Sonnenspectrum ist, um die Orientirung zu erleichtern, beigelegt. Die Spectra sind so dargestellt, wie sie in den mit astronomischen Fernrohren versehenen Apparaten erscheinen. Auf die Linien, welche für jedes Metall die charakteristischsten sind, soll im dritten Abschnitte bei den einzelnen Körpern aufmerksam gemacht werden; hier will ich nur anführen, auf welche Art man der Spectralanalyse den höchsten Grad von Sicherheit gibt. Es geschieht, indem man die Perle je einer reinen Metallverbindung der Flamme aussetzt und die hervortretendsten Spectrallinien in Betreff ihres Ortes, an dem sie sich auf der Scale des Apparates zeigen, auf gezeichneten Scaln in der Art einträgt, wie es in Fig. 2 auf Tafel I beispielsweise für das Strontiumspectrum geschehen ist. Es ist ersichtlich, dass das Spectrum eines unbekannten Körpers nur dann als Strontiumspectrum gelten kann, wenn die charakteristischen Linien nicht allein in Betreff der Farbe übereinstimmen, sondern auch genau an denselben Stellen erscheinen, wo sie auf der Strontiumscale verzeichnet sind.

Solche Zeichnungen muss sich natürlich Jeder für seinen Apparat anfertigen, und sie verlieren ihre Bedeutung, wenn an der Stellung des Prismas oder der Scale etwas geändert wird. Aus diesem Grunde ist es zweckmässig, dem Apparate eine Einstellung zu geben, die leicht wieder gefunden werden kann, wenn sie durch einen Zufall gestört sein sollte, nämlich die, bei der dem linken Rand der Natriumlinie die Ablesung 50 entspricht.

Mit dem Auftreten der Spectralanalyse hat für die chemische Analyse in vielen Beziehungen eine neue Aera begonnen, denn wir vermögen mit Hülfe jener so kleine Mengen von Körpern zu entdecken, wie dies mit keiner anderen Methode möglich ist; dabei bietet das Verfahren eine Sicherheit, welche jeden Zweifel beseitigt, und liefert Resultate in Sekunden, die sonst, wenn überhaupt erreichbar, doch nur in Stunden oder Tagen zu erhalten waren.

Anhang zum ersten Abschnitt.

§. 18.

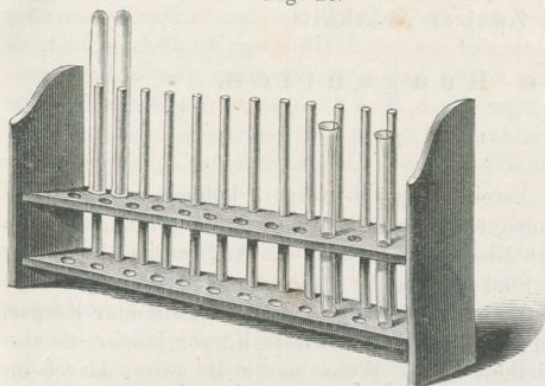
Apparate und Geräthschaften.

Da es Vielen, welche sich mit chemischen Analysen zu beschäftigen anfangen, schwer fallen dürfte, bei der Auswahl der dazu nöthigen Apparate und Geräthschaften sogleich die zweckmässigsten von den minder geeigneten, die nothwendigen von den entbehrlichen zu unterscheiden, so füge ich hier ein Verzeichniss bei, welches die zur Ausführung einfacher Untersuchungen wirklich erforderlichen Apparate in kurzer Zusammenstellung enthält, wobei ich zugleich Gelegenheit nehme, auf Einiges aufmerksam zu machen, was beim Einkauf oder der Anfertigung derselben besonders ins Auge zu fassen ist.

1. Eine Berzelius'sche Weingeistlampe (§. 16, Fig. 14).
2. Eine gläserne Weingeistlampe (§. 16, Fig. 16).
Oder statt beider, wenn Leuchtgas zur Verfügung steht, eine Bunsen'sche Gaslampe, am besten eine solche mit Kranz und Schornstein (§. 16 Fig. 17, 18 und 21).
3. Ein Löthrohr (vergl. §. 15).
4. Ein Platintiegel. Man wähle einen, der etwa $\frac{1}{2}$ Loth Wasser fasst, dessen Deckel die Form eines flachen Schälchens hat und der im Verhältniss zur Breite nicht zu tief ist.
5. Platinblech. Man nimmt es nicht zu dünn, möglichst glatt und blank, von etwa 40^{mm} Länge und 25^{mm} Breite.
6. Platindraht (vergl. S. 24 und 29). Mit 3 stärkeren und 3 feineren Drähten hat man genug. Sie werden zweckmässig in einem Glase mit Wasser aufbewahrt. Man hat sie alsdann immer rein, da die meisten Perlen bei längerer Berührung mit dem Wasser aufweichen und sich lösen.
7. Ein Gestell mit 12 Probecylindern. Diese seien 16 bis 18 Centimeter lang und ein bis zwei Centimeter weit. Alle müssen aus

dünnem weissem Glase gefertigt und so gut abgekühlt sein, dass sie nicht springen, wenn siedendes Wasser hineingegossen wird. Sie

Fig. 26.



müssen ferner einen etwas umgebogenen, ganz runden Rand und keine Schnauze haben, da solche Ausgüsse gar keinen

Nutzen gewähren und ein festes Zupstopfen, sowie gründliches Schütteln sehr erschweren. — Eine zweckmässige Form des Gestells zeigt Fig. 26. Die Zapfen der oberen Etage

tragen die ausgespülten Röhrchen. Diese können so gut abtropfen und man hat sie immer hübsch trocken.

8. Einige Bechergläser und kleinere Kochflaschen, ziemlich dünn im Glas und gut abgekühlt.
9. Einige Porzellanschälchen und verschiedene kleine Porzellantiegel. Die aus der königlichen Porzellanfabrik in Berlin lassen, was geeignete Form und Dauerhaftigkeit betrifft, nichts zu wünschen übrig. — Auch die von Meissen sind recht gut.
10. Einige Glasrichter von verschiedener Grösse. Sie müssen in einem Winkel von 60° geneigt sein und nicht allmählich in die Röhre verlaufen, sondern in einem bestimmten Winkel in dieselbe übergehen.
11. Eine Spritzflasche (siehe oben §. 7). Sie halte etwa 300 bis 400 Cubikcentimeter.
12. Einige Glasstäbchen und verschiedene Glasröhren. Letztere werden über der Berzelius'schen Lampe oder über der Gaslampe gebogen, ausgezogen u. s. w., erstere an den Enden rund geschmolzen.
13. Eine Auswahl Uhrgläser.
14. Eine kleine Reibschale von Achat.
15. Eine 4 bis 5 Zoll lange Pincette von Stahl oder Messing.
16. Ein hölzernes Filtrirgestell (§. 5).
17. Ein Dreifuss von dünnem Eisen zum Aufsetzen der Schalen etc., welche man über der kleinen Weingeist- oder Gaslampe erhitzen will.
18. Die §. 17 genannten gefärbten Gläser, namentlich ein blaues und grünes.

Zweiter Abschnitt.

Die Reagentien.

§. 19.

Bei Zerlegung und Vereinigung von Körpern können, wie bekannt, mannigfache Erscheinungen eintreten. Bald ändert eine Flüssigkeit ihre Farbe, bald entsteht ein Niederschlag, bald ein Aufbrausen, bald eine Verpuffung u. s. w. — Sind nun solche Erscheinungen sehr auffallend und begleiten sie nur das Aufeinanderwirken zweier bestimmter Körper, so ist es klar, dass man durch den einen dieser Körper immer die Gegenwart des anderen darthun kann. Wenn man z. B. weiss, dass beim Zusammenkommen von Baryt mit Schwefelsäure ein weisser Niederschlag von ganz bestimmten Eigenschaften entsteht, so ist es begreiflich, dass, wenn man durch Zusatz von Barylösung zu irgend einer Flüssigkeit einen Niederschlag von demselben Verhalten bekommt, der Schluss nahe liegt, diese Flüssigkeit enthalte Schwefelsäure.

Die Körper nun, welche die Gegenwart anderer durch irgend auffallende Erscheinungen anzeigen, nennt man, in Betracht ihrer wechselseitigen Einwirkung, gegenwirkende Mittel, Reagentien.

Je nach dem Zwecke, den man durch die Anwendung der Reagentien erreicht, unterscheidet man allgemeine und besondere Reagentien. Unter den ersteren versteht man diejenigen, welche dazu dienen, die Classe oder Gruppe auszumitteln, zu welcher der zu untersuchende Körper zu rechnen ist, besondere aber nennt man solche, welche uns auf einzelne bestimmte Körper hinweisen. Dass die Grenze zwischen diesen beiden Abtheilungen durchaus nicht scharf gezogen werden kann, und dass ein und derselbe Körper öfters sowohl als allgemeines wie als besonderes Reagens in Anwendung kommt, thut dieser Eintheilung keinen wesentlichen Eintrag; sie soll ja nur darauf hinführen, dass wir uns über die Absicht, in welcher wir mit einem Reagens operiren, ob also eine Gruppe oder ein einzelner Körper charakterisirt werden soll, jedesmal deutliche Rechenschaft geben.

Während nun der Werth der allgemeinen Reagentien namentlich dadurch bedingt ist, dass sie Körpergruppen scharf charakterisiren und dass sie häufig auch die vollständige Trennung der zu einer Gruppe gehörenden Körper von denen ermöglichen, welche Glieder einer anderen Gruppe sind, hat man bei den besonderen Reagentien darauf zu achten, ob sie charakteristisch und ob sie empfindlich sind. Charakteristisch ist ein Reagens, wenn die Veränderung, die es bei Gegenwart des Körpers, zu dessen Entdeckung es dienen soll, hervorbringt, so aus-

gezeichnet ist, dass sie keinen Fehlschluss zulässt. Eisen ist also ein charakteristisches Reagens für Kupfer, Zinnchlorür für Quecksilber, weil die dadurch hervorgebrachten Erscheinungen, die Ausscheidung des metallischen Kupfers und der Quecksilberkügelchen, keine Verwechslung möglich machen. Empfindlich ist ein Reagens, wenn seine Wirkung noch deutlich ist, auch wenn nur eine höchst geringe Menge des zu ermittelnden Körpers zugegen ist, z. B. Stärkemehl auf Jod.

Sehr viele Reagentien sind zugleich charakteristisch und empfindlich, z. B. Chlorgold auf Zinnoxidul, Ferrocyankalium auf Eisenoxyd und Kupferoxyd u. s. w.

Dass die Reagentien, wenn ihre Aussagen zuverlässig sein sollen, in der Regel unbedingt chemisch rein sein müssen, das heisst, dass ausser den Bestandtheilen, welche wir als ihre wesentlichen kennen, keine uns unbekannten Körper darin enthalten sein dürfen, bedarf kaum der Erwähnung. Es geht daraus die Regel hervor, dass man ein Reagens, sei es, dass man es selbst dargestellt, sei es, dass man es käuflich bezogen habe, einer sorgfältigen Prüfung unterwerfen muss, bevor man sich seiner zur Untersuchung bedient. So leicht nun auch die Nothwendigkeit der Prüfung der Reagentien auf ihre Reinheit eingesehen wird, so häufig wird dieselbe zum grossen Nachtheil der Resultate unterlassen. Wie oft wird z. B. Thonerde gefunden, weil die Kali- oder Natronlauge solche enthält, Eisen, weil der Salmiak eisenhaltig ist u. s. w. — Dass bei der nachfolgenden Anleitung zur Prüfung der Reagentien auf ihre Reinheit nur auf die Stoffe Rücksicht genommen werden konnte, mit welchen sie in Folge ihrer Bereitungsart leicht verunreinigt sind, nicht aber auf ganz zufällige Verunreinigungen, versteht sich von selbst.

Das Verfehlen des gehörigen Maasses, der richtigen Quantität beim Zusatz eines Reagens zu einem zu prüfenden Körper ist eine der gewöhnlichsten Fehlerquellen bei qualitativen Analysen. Ausdrücke, wie ein Zusatz im Ueberschuss, Uebersättigen u. a. m., verleiten den Anfänger oft zu der Meinung, man könne von dem Reagens gar nicht zu viel zusetzen, und damit sie nur keine zu geringe Menge nehmen, giessen Manche, um einige Tropfen einer alkalischen Flüssigkeit zu übersättigen, ein Proberöhrchen voll Säure zu, während doch jeder Tropfen der Säure, welcher zugesetzt wird, nachdem einmal der Neutralitätspunkt erreicht ist, schon als ein Säureüberschuss angesehen werden muss. Ebenso wie nun ein zu reichlicher, so muss auch ein zu geringer Zusatz vermieden werden, indem bei unzureichender Menge eines Reagens oft ganz andere Erscheinungen eintreten, als bei einem Ueberschuss desselben. So wird z. B. Quecksilberchlorid von wenig Schwefelwasserstoff weiss, von überschüssigem aber schwarz gefällt. Als Erfahrungssatz jedoch kann aufgestellt werden, dass sich Anfänger ihre Arbeiten gewöhnlich dadurch erschweren und unsicher machen, dass sie zu reichliche Mengen von den Reagentien zusetzen. Ein Grund, warum dadurch die Untersuchung an Sicherheit verliert, liegt am Tage, wenn man sich erinnert, dass die

durch Reagentien bewirkten Veränderungen alle nur bis zu einer gewissen Grenze bemerkbar sind, dass sie also um so weniger ins Auge fallen, um so leichter übersehen werden, je mehr man sich dieser Grenze durch Verdünnung der Flüssigkeit nähert, — andere Gründe liegen oft darin, dass grosse Reagentienüberschüsse auflösend oder verändernd auf die Körper wirken, welche man als Niederschläge abscheiden oder an Färbungen erkennen will, so dass man durch Anwendung zu grosser Reagentienüberschüsse das Eintreten von Erscheinungen öfters ganz verhindert, welche bei Zusatz einer geeigneten Quantität ohne Schwierigkeit eingetreten sein würden.

In Betreff der Vermeidung dieser besprochenen Fehlerquellen lassen sich durchaus keine besonderen Gesetze aufstellen, wohl aber ein allgemeines, und dieses reicht auch hin, in allen, wenigstens in den meisten Fällen stets das richtige Maass zu treffen. Es besteht einfach darin, dass man jedesmal vor dem Zusatz eines Reagens klar überdenkt, in welcher Absicht man es anwendet, welche Erscheinung man dadurch hervorrufen will, und welche Folgen der Zusatz eines Ueberschusses hat.

Je nachdem man den zum Einwirken der Reagentien nothwendigen flüssigen Zustand durch Hitze oder durch nasse Lösungsmittel herstellt, unterscheidet man Reagentien auf trockenem und Reagentien auf nassem Wege. Der Uebersicht wegen bringen wir diese Hauptgruppen in folgende Unterabtheilungen:

A. Reagentien auf nassem Wege.

I. Einfache Lösungsmittel.

II. Säuren und Halogene.

a. Sauerstoffsäuren.

b. Wasserstoffsäuren und Halogene.

c. Sulfosäuren.

III. Basen und Metalle.

a. Sauerstoffbasen.

b. Sulfobasen.

IV. Salze.

a. Der Alkalien.

b. Der alkalischen Erden.

c. Der Oxyde der Schwermetalle.

V. Farbstoffe und indifferente Pflanzensubstanzen.

B. Reagentien auf trockenem Wege.

I. Aufschliessungs- und Schmelzmittel.

II. Löthrohrreagentien.

Die häufiger gebrauchten und wichtigeren Reagentien bespreche ich in diesem zweiten Abschnitte, die nur in ganz vereinzelter Fällen zur Anwendung kommenden aber an den betreffenden Stellen des Buches in Anmerkungen.

A. Reagentien auf nassem Wege.

I. Einfache Lösungsmittel.

Dieselben sind dadurch charakterisirt, dass sie mit den Substanzen, welche sie lösen, eigentliche chemische Verbindungen nicht eingehen. Sie lösen daher bis zu einer gewissen Grenze, dem Sättigungspunkt, beliebige Mengen, — der Sättigungspunkt ist abhängig von der Temperatur, — die wesentlichen Eigenschaften der gelösten Substanzen (Geschmack, Reaction, Farbe, Wirkung etc.) werden durch das Lösungsmittel nicht vernichtet (vergl. §. 2).

§. 20.

1. Wasser (H₂O).

Bereitung. Man destillirt Brunnenwasser aus einer kupfernen Blase mit Helm und Kühlrohr von reinem Zinn (weniger gut aus einer Glasretorte) und lässt ein Viertel desselben zurück. Soll das destillierte Wasser völlig frei von Kohlensäure und kohlensaurem Ammon sein, so verwirft man die zuerst übergehenden Portionen. — In grösseren chemischen und in den meisten pharmaceutischen Laboratorien liefern die zum Trocknen, Erhitzen, Kochen etc. dienenden Dampfapparate das destillierte Wasser. — Im Freien aufgefangenes Regenwasser kann das destillierte Wasser in vielen Fällen ersetzen.

Prüfung. Es muss farblos, geruchlos und geschmacklos sein, darf, in einem Platingefässe verdampft, nicht den mindesten Rückstand lassen. Schwefelammonium darf es nicht verändern (Kupfer, Blei, Eisen), Barytwasser nicht trüben (Kohlensäure). Es darf ferner, auch bei längerer Einwirkung, nicht getrübt werden durch oxalsaures Ammon (Kalk), Chlorbaryum (schwefelsaure Salze), salpetersaures Silberoxyd (Chlormetalle), auch nicht durch Quecksilberchlorid unter Zusatz von etwas kohlensaurem Natron (Ammoniak).

Anwendung. Das Wasser*) dient uns als einfaches Lösungsmittel für eine sehr grosse Anzahl von Körpern. Es befindet sich am besten in der Spritzflasche (Fig. 3 auf Seite 13), damit man es jeden Augenblick je nach Bedarf in dickerem oder dünnerem Strahl zur Hand hat. — Specielle Anwendung findet das Wasser zur Zerlegung einiger neutralen Metallsalze in saure lösliche und basische unlösliche Verbindungen, insbesondere der Wismuthsalze und des Chlorantimons.

*) Da wir uns bei chemischen Untersuchungen nur des destillirten Wassers bedienen können, so sei hiermit erklärt, dass in dem ganzen Buche unter Wasser stets destillirtes Wasser zu verstehen ist.

§. 21.

2. Alkohol ($C_4H_6O_2$).

Bereitung. Man braucht bei Analysen erstens einen Weingeist von 0,83 bis 0,84 specif. Gewicht gleich 91 bis 88 Volumprocenten, den Spiritus Vini rectificatissimus der Apotheken, und zweitens absoluten Alkohol. Den letzteren stellt man am bequemsten dar, indem man in einem Destillirgefäße 1 Thl. geschmolzenes Chlorcalcium mit 2 Thln. käuflichem Spiritus von etwa 90 Volumprocenten 2 bis 3 Tage lang bis zu erfolgter Auflösung digerirt, dann langsam und fractionirt destillirt. So lange das Destillat ein geringeres specif. Gewicht als 0,810 (entsprechend 96,5 Volumprocent) zeigt, kann es als absoluter Alkohol gelten; die späteren Portionen werden gesondert aufgefangen.

Prüfung. Er muss sich vollständig verflüchtigen, darf, zwischen den Händen gerieben, keinen Fuselölgeruch hinterlassen und feuchtes Lackmuspapier, blaues wie rothes, nicht verändern. Angezündet muss er mit schwach bläulicher, wenig sichtbarer Flamme verbrennen.

Anwendung. Der Alkohol dient: a) zur Trennung darin löslicher Körper von solchen, welche sich darin nicht lösen, z. B. des Chlorstrontiums von Chlorbaryum, — b) zur Ausfällung mancher Körper, welche in wässrigem Weingeist unlöslich sind, aus ihrer Lösung in Wasser, z. B. des Gypses, des äpfelsauren Kalkes, — c) zur Erzeugung von Aetherarten, z. B. des durch seinen Geruch charakterisirten Essigäthers, — d) zur Reduction einiger Hyperoxyde und Metallsäuren, meist unter Mitwirkung von Säure, so des Bleihyperoxydes, der Chromsäure etc., — e) zur Erkennung einiger Substanzen, welche die Flamme darüber angezündeten Weingeistes eigenthümlich färben, namentlich der Borsäure, des Strontians, des Kalis, Natrons und Lithions.

§. 22.

3. Aether (C_4H_5O),
4. Chloroform (C_2HCl_3),
5. Schwefelkohlenstoff (CS_2).

Diese Lösungsmittel finden bei der qualitativen Analyse unorganischer Körper eine beschränkte Anwendung; sie werden nämlich fast nur zur Erkennung und Abscheidung von Brom und Jod benutzt. Chloroform und Schwefelkohlenstoff sind in dieser Beziehung dem Aether vorzuziehen. Der letztere dient auch zur Erkennung der Chromsäure mittelst Wasserstoffhyperoxydes.

Diese Präparate werden weit besser im Grossen als im Kleinen dargestellt und daher am besten käuflich bezogen.

Prüfung. Der Aether muss bei gewöhnlicher Temperatur ein specif. Gewicht von 0,713 bei 20°C. haben und 9 Thle. Wasser zur Lösung erfordern. Die Lösung darf Reagenspapiere nicht verändern. Auf einem Uhrglase muss der Aether schon bei gewöhnlicher Temperatur schnell und vollständig verdunsten. — Das Chloroform muss wasserhell und von 1,48 specif. Gewicht sein. Es soll nicht sauer reagiren und eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd nicht trüben. Mit 2 Vol. Wasser geschüttelt, darf sein Volum sich nicht merklich verringern. Auf einem Uhrglase muss es sich leicht und vollständig schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigen. — Der Schwefelkohlenstoff sei farblos, ohne Wirkung auf kohlensaures Bleioxyd, schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht und vollständig flüchtig.

II. Säuren und Halogene.

§. 23.

Die Säuren, wenigstens die von ausgesprochenerem Charakter, sind in Wasser löslich. Die Lösungen schmecken sauer und röthen Lackmus. Die Säuren zerfallen in Sauerstoffsäuren, Sulfosäuren und Wasserstoffsäuren.

Die Sauerstoffsäuren, in der Regel aus der Verbindung eines nichtmetallischen Elementes mit Sauerstoff hervorgehend, vereinigen sich mit Wasser in festen Verhältnissen zu Säurehydraten. Diese letzteren sind es, mit denen man meistens zu thun hat, sie sind in den wässrigen Lösungen der Säuren enthalten, sie bezeichnet man gewöhnlich mit dem Namen der freien Säure, weil das Hinzutreten des Wassers die sauren Eigenschaften nicht aufhebt. Wirken sie auf Metalloxyde, so tritt das Oxyd an die Stelle des Hydratwassers und es entsteht ein Sauerstoffsalz: $(\text{HO}, \text{SO}_3 + \text{KO} = \text{KO}, \text{SO}_3 + \text{HO})$. Gehen solche Salze aus der Vereinigung der Säure mit einer starken Base hervor, so reagiren die Salze (vorausgesetzt, dass auch die Säure eine starke war) neutral, — war dagegen die Base eine schwächere, z. B. das Oxyd eines Schwermetalls, so reagiren sie in der Regel sauer, heissen aber nichtsdestoweniger dann neutrale Salze, wenn der Sauerstoff der Base zu dem Sauerstoff der Säure in demselben Verhältnisse steht, welches man bei erkennbar neutralen Salzen derselben Säure beobachtet, d. h. wenn es der Sättigungscapacität der Säure entspricht. Das schwefelsaure Kali (KO, SO_3) reagirt neutral, der Kupfervitriol ($\text{CuO}, \text{SO}_3 + 5 \text{ aq.}$) sauer; letzterer heisst aber doch neutrales schwefelsaures Kupferoxyd, weil der Sauerstoff des Kupferoxyds zu dem der Schwefelsäure in dem Verhältnisse 1 : 3 steht, d. h. in demselben, in welchem auch der Sauerstoff des Kalis zu dem der Schwefelsäure in dem erkennbar neutralen schwefelsauren Kali steht.

Die Wasserstoffsäuren gehen aus der Vereinigung der Halogene mit Wasserstoff hervor. Die meisten zeigen den Charakter der Säuren in

hervortretendem Grade. Sie neutralisiren Sauerstoffbasen; hierbei entstehen Haloidsalze und Wasser: HCl und $\text{NaO} = \text{NaCl}$ und HO , — 3HCl und $\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_2\text{Cl}_3$ und 3HO . Die Haloidsalze, welche aus dem Einwirken starker Wasserstoffsäuren auf starke Basen hervorgehen, reagiren neutral, während die Lösungen derer sauer reagiren, welche aus der Einwirkung starker Wasserstoffsäuren auf schwache Basen (z. B. Thonerde oder Eisenoxyd) hervorgegangen sind.

Die Sulfosäuren gehen häufiger aus der Vereinigung metallischer als nichtmetallischer Elemente mit Schwefel hervor; sie vereinigen sich mit Sulfobasen zu Sulfosalzen: $\text{HS} + \text{KS} = \text{KS}$, HS , — $\text{AsS}_5 + 3 \text{NaS} = 3 \text{NaS}$, AsS_5 . Da die Sulfosäuren schwache Säuren sind, reagiren die löslichen Sulfosalze alle alkalisch.

a. Sauerstoffsäuren.

§. 24.

1. Schwefelsäure (HO , SO_3).

Man gebraucht

a. Concentrirte käufliche, sogenannte englische, Schwefelsäure,

b. Concentrirte reine Schwefelsäure.

Zur Darstellung chemisch reiner Schwefelsäure aus gewöhnlicher Schwefelsäure empfehle ich folgende Methoden:

a. Man erhitzt, um zunächst die meist in geringer Menge anwesenden Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs zu zerstören, 1000 Grm. englische Schwefelsäure nach Zusatz von 3 Grm. schwefelsauren Ammons in einer Porzellanschale, bis reichliche Schwefelsäuredämpfe zu entweichen anfangen. Nach einigem Abkühlen setzt man 4 bis 5 Grm. gröblich gepulverten Braunstein zu und erhitzt damit unter Umrühren zum Sieden (Blondlot), um etwa anwesende arsenige Säure in Arsensäure überzuführen. Nach dem Erkalten giesst man die Säure mittelst eines langen Trichterrohres in den Bauch einer beschlagenen Glasretorte von dem Bodensatz ab. Die Retorte werde dadurch nur halb gefüllt; man erhitzt sie direct über Kohlen. Um alles Stossen zu vermeiden, stellt man die Retorte zweckmässig auf einen umgekehrten Tiegeldeckel, auf dass ihr Bauch mehr von den Seiten als von unten erhitzt wird. Der Hals der Retorte muss so weit in die Vorlage reichen, dass die abdestillirende Säure direct in den Bauch tröpfelt. Abkühlung der Vorlage durch Wasser ist unnöthig und gefährlich. Um die directe Berührung des Kolbens mit dem heissen Retortenhalse zu verhindern, umkleidet man diesen an der betreffenden Stelle mit etwas langfaserigem Asbest. — Wenn etwa 10 bis 15 Grm. übergegangen sind, wechselt man die Vorlage und destillirt $\frac{3}{4}$ des Retorteninhaltes ab. Die Methode beruht auf der von Bussy und

Buignet ermittelten Thatsache, dass eine Schwefelsäure, welche Arsen als Arsensäure enthält, ein arsenfreies Destillat liefert.

β. Eine andere, ebenfalls gute Methode besteht darin, dass man zu 4 Thln. Wasser 1 Thl. englische Schwefelsäure giesst und unter Erhitzen der Flüssigkeit auf 70° C. längere Zeit Schwefelwasserstoff in langsamem Strome einleitet. Man lässt alsdann mehrere Tage ruhig stehen, giesst die klare Flüssigkeit von dem aus Schwefel, Schwefelblei und vielleicht Schwefelarsen bestehenden Niederschlag ab, und erhitzt in einer tubulirten Retorte mit schräg aufwärts gerichtetem Halse und offenem Tubulus, bis mit den Wasserdämpfen Schwefelsäuredämpfe entweichen. Die so gereinigte Säure ist zu vielen Verwendungen geradezu geeignet; soll dieselbe auch frei sein von allen nichtflüchtigen Substanzen, so destillirt man sie aus einer beschlagenen Retorte, wie in α angegeben. Sobald die Tropfen im Retortenhalse ölig werden, wechselt man die Vorlage und bewahrt die von jetzt an übergehende concentrirte Säure gesondert auf.

c. Gewöhnliche verdünnte Schwefelsäure. Dieselbe wird bereitet, indem man zu 5 Thln. Wasser, welches sich in einer Blei- oder Porzellanschale befindet, allmählich und unter Umrühren 1 Thl. englische Schwefelsäure setzt. Man lässt die durch ausgeschiedenes schwefelsaures Bleioxyd getrübe Flüssigkeit sich klären und giesst sie zuletzt von dem Niederschlage ab.

Prüfung. Chemisch reine Schwefelsäure muss farblos sein, sie darf in einem Proberöhrchen mit farbloser Eisenvitriollösung übergossen, sich an der Berührungsschicht nicht braun färben (Salpetersäure, Untersalpetersäure), — darf, mit 20 Thln. Wasser verdünnt, mit Stärkekleister versetzte Jodkaliumlösung nicht bläuen (Untersalpetersäure), — muss mit reinem Zink und Wasser Wasserstoffgas liefern, welches beim Durchleiten durch eine glühende Röhre keinen Anflug von Arsen gibt, — muss, in einem Platingefässe erhitzt, sich vollständig verflüchtigen und, mit 4 bis 5 Thln. Weingeist vermischt, vollkommen klar bleiben (Bleioxyd, Eisenoxyd, Kalk). — Einen geringen Bleigehalt entdeckt man übrigens am leichtesten, indem man auf die — in einem Proberöhrchen befindliche — Schwefelsäure etwas Salzsäure giesst. Entsteht an der Berührungsstelle eine Trübung (Chlorblei), so ist Blei vorhanden.

Anwendung. Da die Schwefelsäure zu den meisten Basen grössere Verwandtschaft hat, als beinahe alle übrigen Säuren, so bedient man sich ihrer besonders zum Freimachen und Austreiben anderer Säuren, namentlich der Phosphorsäure, Borsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure. — Auf die grosse Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser gründet sich die Zersetzung mehrerer Körper, welche ohne Wasser nicht bestehen können (z. B. die der Oxalsäure), wenn sie mit concentrirter Schwefelsäure zusammenkommen. Die freiwerdenden Zersetzungsproducte lassen alsdann auf den zersetzten Körper schliessen. — Die Schwefelsäure ist ausserdem zur Entwicklung mehrerer Gase, besonders des Wasserstoff-

gases und Schwefelwasserstoffs, in häufigem Gebrauch. — Zur Entdeckung und Fällung des Baryts, Strontians und Bleies findet sie endlich specielle Anwendung. Welche Art Schwefelsäure, ob reine oder gewöhnliche käufliche, ob concentrirte oder verdünnte anzuwenden ist, lehrt die Betrachtung der Umstände in jedem einzelnen Falle; es wird übrigens in der Regel unten mitgetheilt werden.

§. 25.

2. Salpetersäure (HO, NO_3).

Bereitung. a. Man erhitzt in einer Glasretorte käufliche, möglichst chlorfreie Salpetersäure von mindestens 1,31 specifischem Gewicht (bei schwächerer Säure ist das Verfahren nicht anwendbar) unter Zusatz von etwas salpetersaurem Kali zum Sieden, fängt das Destillat in einer abzukühlenden Vorlage auf und prüft von Zeit zu Zeit, ob es salpetersaure Silberoxydlösung noch fällt oder trübt. Sobald dies nicht mehr der Fall, wechselt man die Vorlage und destillirt, bis in der Retorte sich nur noch ein kleiner Rest befindet. Das Destillat verdünnt man bis zu einem specifischen Gewicht von 1,2.

b. Man verdünnt rohe käufliche Salpetersäure von etwa 1,38 specif. Gewicht mit $\frac{2}{5}$ ihres Gewichtes Wasser, fügt so lange eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzu, bis kein Niederschlag von Chlorsilber mehr entsteht, dann noch einen geringen weiteren Ueberschuss von Silberlösung, lässt absitzen, giesst die vollkommen klare Säure in eine Retorte oder einen Kolben mit eingeschliffenem Helm, bringt etwas chlorfreien Salpeter hinzu und destillirt, unter guter Abkühlung der Dämpfe, bis auf einen kleinen Rest über. Das Destillat verdünnt man alsdann, wenn nöthig, wie in a. angegeben.

Prüfung. Die Salpetersäure muss farblos sein und darf, auf einem Platinblech verdampft, keinen Rückstand lassen. Salpetersaures Silberoxyd und salpetersaurer Baryt dürfen sie nicht trüben. Vor dem Zusatz dieser Reagentien ist die Säure stark mit Wasser zu verdünnen, widrigenfalls sich salpetersaure Salze niederschlagen können.

Anwendung. Die Salpetersäure dient erstlich als chemisches Lösungsmittel für Metalle, Oxyde, Schwefelverbindungen, Sauerstoffsalze u. s. w. Ihre Wirkung beruht bei den Metallen und Schwefelmetallen auf Oxydation dieser Körper auf Kosten eines Theils des Sauerstoffs der Säure und auf nachheriger Auflösung der gebildeten Oxyde zu salpetersauren Salzen. Die meisten Oxyde werden von Salpetersäure geradezu als salpetersaure Salze gelöst, ebenso die meisten in Wasser unlöslichen Salze mit schwächeren Säuren, indem bei den letzteren die Salpetersäure die schwächere Säure austreibt. — Salze mit löslichen, nicht flüchtigen Säuren, z. B. phosphorsauren Kalk, löst sie ebenfalls, es entsteht salpeter-

saurer und saurer phosphorsaurer Kalk. — Die Salpetersäure dient ferner als Oxydationsmittel, z. B. zur Ueberführung des Eisenoxyduls in Oxyd, des Zinns in Zinnoxid etc.

§. 26.

3. Essigsäure ($\text{HO}, \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3 = \text{HO}, \bar{\text{A}}.$).

Da man bei der qualitativen Analyse niemals eine sehr starke Essigsäure nöthig hat, so genügt die unter den Namen *Acidum aceticum dilutum* oder *Acetum concentratum* im Handel vorkommende, durch Destillation von reinem essigsaurem Natron mit Schwefelsäurehydrat unter Zusatz von etwas Wasser erhaltene Säure von 1,038 specif. Gewicht, entsprechend einem Gehalte von 28 Proc. Essigsäurehydrat.

Prüfung. Die Säure darf beim Verdampfen keinen Rückstand lassen und — nach dem Sättigen mit kohlensaurem Natron — nicht brenzlich riechen. — Schwefelwasserstoff, Silber- und Barytlösung dürfen die verdünnte Säure nicht färben oder trüben, ebensowenig Schwefelammonium nach Neutralisation der Säure durch Ammon. Indigolösung darf beim Erhitzen mit der Säure nicht entfärbt werden.

Erweist sich die Säure nicht als rein, so rectificirt man sie in einer Glasretorte unter Zusatz von etwas essigsaurem Natron, enthielt sie schweflige Säure (wird sie durch Schwefelwasserstoff weiss getrübt), nach vorhergegangener Digestion mit etwas braunem Bleisuperoxyd oder fein gepulvertem Braunstein. Man destillirt nicht völlig zur Trockne.

Anwendung. Die Anwendung der Essigsäure bei der qualitativen Analyse gründet sich meistens darauf, dass sie ein ungleiches Lösungsvermögen für verschiedene Substanzen hat. So wird sie z. B. zur Unterscheidung des oxalsauren Kalkes vom phosphorsauren angewandt. — Die Essigsäure dient ferner zum Ansäuern von Flüssigkeiten, wenn Mineralsäuren vermieden werden sollen.

§. 27.

4. Weinsteinsäure ($2\text{HO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} = 2\text{HO}, \bar{\text{T}}.$).

Die Weinsteinsäure kommt hinlänglich rein im Handel vor. Sie wird am besten als Pulver vorrätzig gehalten, da ihre Lösung sich bei längerem Aufbewahren unter Schimmelbildung zersetzt. Zum Gebrauch löst man sie in wenig Wasser durch Erwärmen auf.

Anwendung. Wird Weinsteinsäure einer Lösung von Eisenoxyd, Thonerde und verschiedenen anderen Metalloxyden zugesetzt und alsdann ein Alkali hinzugefügt, so werden die sonst fällbaren Oxyde nicht niedergeschlagen, weil sich durch Alkalien unzerlegbare weinsaure Doppelsalze gebildet haben.

Es kann daher die Weinsteinsäure zur Trennung der genannten Metalle von Körpern, deren Fällung sie nicht verhindert, benutzt werden. — Die Weinsteinsäure bildet mit Kali, nicht aber mit Natron, ein schwer lösliches saures Salz. Sie ist daher ein vortreffliches Mittel, das Kali vom Natron zu unterscheiden. Besser noch als die freie Säure wendet man zu letzterem Zwecke das saure weinsteinsaure Natron an. Man bereitet dasselbe, indem man von zwei gleichen Theilen Weinsteinsäure den einen, nachdem man ihn in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Natron neutralisirt, dann den anderen zufügt und die Lösung bis zum Krystallisationspunkte verdampft. Beim Gebrauch löst man 1 Thl. des Salzes in etwa 10 Thln. Wasser.

b. Wasserstoffsäuren und Halogene.

§. 28.

1. Chlorwasserstoffsäure (HCl).

Bereitung. Man übergiesst in einer Retorte 4 Thle. Kochsalz mit einer erkalteten Mischung von 7 Thln. englischer Schwefelsäure und 2 Thln. Wasser, richtet den Hals der Retorte etwas in die Höhe, erwärmt sie im Sandbade, so lange noch Gas übergeht, und leitet das sich entwickelnde mittelst einer zweischenkeligen Röhre in einen beständig abzukühlenden Kolben, welcher 6 Thle. Wasser enthält. Die Röhre lässt man, um ein Zurücksteigen zu verhüten, nur etwa eine Linie in das vorgeschlagene Wasser tauchen. Nach beendigter Operation prüft man das specifische Gewicht der erhaltenen Säure und verdünnt sie mit Wasser, bis sie 1,11 bis 1,12 wiegt. Soll die Säure sicher absolut rein und frei von jeder Spur von Arsen und Chlor sein, so reinigt man die zu verwendende Schwefelsäure zuerst von Arsen und Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs nach §. 24. — Auch aus roher Salzsäure des Handels lässt sich reine Säure billig erhalten. Man verdünnt dieselbe zu dem Ende bis auf ein specifisches Gewicht von 1,12 und destillirt sie dann unter Zusatz von etwas Chlornatrium, — oder man bringt sie concentrirt in die Retorte und gibt auf je 100 Theile 60 Theile Wasser in die ohne Lutum anzufügende Vorlage. — Enthält die rohe Säure Chlor, so vernichtet man dies durch vorsichtigen Zusatz von wässriger schwefliger Säure, enthält sie dagegen schweflige Säure, so vernichtet man diese durch vorsichtigen Zusatz von etwas Chlorwasser, ehe man die Salzsäure rectificirt. — Nicht selten enthält die Salzsäure eine höchst geringe Spur von Chlorarsen, herrührend von arsenhaltiger Schwefelsäure. Soll sie davon befreit werden, so leitet man Schwefelwasserstoff ein, giesst nach längerem Stehen von dem ausgeschiedenen Schwefel und Schwefelarsen ab, und erhitzt, um den Schwefelwasserstoff zu verjagen.

Prüfung. Die Salzsäure muss farblos sein und beim Verdampfen keinen Rückstand lassen. Färbt sie sich beim Abdampfen gelb, so enthält

sie Eisenchlorid. Sie darf Jodkaliumkleister nicht bläuen (Chlor, oder auch Eisenchlorid), Indigblau nicht zerstören (Chlor) und eine durch Jodstärke schwach blaue Flüssigkeit nicht entfärben (schweflige Säure). Chlorbaryum darf in der stark verdünnten Säure keinen Niederschlag geben (Schwefelsäure). Schwefelwasserstoff muss sie unverändert lassen (Arsen), ebenso Schwefelammonium nach vorhergegangener Neutralisation durch Ammon (Eisen, Thallium).

Anwendung. Die Salzsäure dient uns als Lösungsmittel für eine sehr grosse Anzahl von Körpern; — viele Metalle und Schwefelmetalle löst sie unter Entbindung von Wasserstoff, beziehungsweise Schwefelwasserstoff, zu Chlormetallen; — Oxyde und Superoxyde löst sie als Chloride auf, indem im letzten Falle meistens Chlor frei wird; — Salze mit unlöslichen oder flüchtigen Säuren verwandelt sie ebenfalls in Chlormetalle unter Abscheidung der Säure, z. B. kohlensauren Kalk; — Salze mit nicht flüchtigen und löslichen Säuren löst sie scheinbar ohne Zersetzung, z. B. phosphorsauren Kalk. Bei Lösungen letzterer Art bildet sich ein Chlormetall und ein lösliches saures Salz der anderen Säure, z. B. bei dem phosphorsauren Kalk: Chlorcalcium und saurer phosphorsaurer Kalk. Bei Salzen solcher Säuren, welche keine löslichen sauren Salze mit den betreffenden Basen bilden, entstehen Chlormetalle, während die abgetrennten Säuren frei in Lösung bleiben (borsaurer Kalk). — Die Salzsäure findet ausserdem specielle Anwendung zur Entdeckung und Abscheidung des Silberoxyds, Quecksilberoxyduls und Bleies (siehe unten), wie auch zur Erkennung des Ammoniaks an der auf der Entstehung von Salmiak in der Luft beruhenden Nebelbildung.

§. 29.

2. Chlor (Cl) und Chlorwasser.

Bereitung. Man vermischt 18 Thle. grobes Kochsalz mit 15 Thln. fein gepulvertem gutem, auch von kohlensaurem Kalk freiem Braunstein und giesst auf das in einem Kolben befindliche Gemenge eine völlig erkaltete Mischung von 45 Thln. englischer Schwefelsäure und 21 Thln. Wasser. Nach dem Umschütteln beginnt sehr bald von selbst eine gleichmässige und anhaltende Entwicklung von Chlorgas. Sie kann, wenn sie abnimmt, durch gelindes Erhitzen sogleich wieder verstärkt werden. Diese Vorschrift von Wiggers kann ich bestens empfehlen. Das sich entwickelnde Gas leitet man erst durch einen etwas Wasser enthaltenden Kolben, sodann in eine mit kaltem Wasser gefüllte Flasche bis zur Sättigung. Kommt es darauf an, ein ganz bromfreies Chlorwasser zu erhalten, so wechselt man, nachdem etwa die Hälfte des Chlorgases ausgetrieben ist, das Waschfläschchen und leitet das nun kommende Gas in eine besondere mit Wasser gefüllte Flasche. Gilt es ein von Chlorwasserstoff völlig freies Chlorgas darzustellen, so leitet man dasselbe zu-

Fresenius, qualitative Analyse.

4

nächst durch eine Uförmige Röhre, welche Braunsteinstückchen enthält. — Das Chlorwasser muss im Keller und gegen alles Licht geschützt aufbewahrt werden, da es sich ohne diese Vorsicht bald vollständig zersetzt, d. h. unter Sauerstoffentwicklung (von zersetztem Wasser herrührend) in verdünnte Salzsäure übergeht. Kleinere Vorräthe zum Gebrauche im Laboratorium hebt man am besten in einem Fläschchen auf, welches durch ein Futteral von Pappe vor dem Lichteinfluss bewahrt ist. — Chlorwasser, welches nicht mehr stark riecht, ist zu verwerfen.

Anwendung. Das Chlor hat sowohl zu Metallen als auch zu Wasserstoff grössere Verwandtschaft, als das Jod und Brom. Wir haben daher an dem Chlorwasser ein Mittel, das Jod und Brom aus ihren Verbindungen auszutreiben. — Das Chlor dient ausserdem zur Vermittelung der Lösung von Metallen (Gold, Platin), zur Zersetzung von Schwefelmetallen, zur Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure, des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd etc., sowie auch zur Zerstörung organischer Substanzen, indem es bei Gegenwart derselben vorhandenem Wasser seinen Wasserstoff entzieht, so dass der freiwerdende Sauerstoff sich mit den Pflanzenstoffen verbinden und eine Zersetzung derselben bewirken kann. Behufs dieser letzteren Anwendung entwickelt man am zweckmässigsten das Chlor erst in der Flüssigkeit, welche die organischen Substanzen enthält, indem man ihr Salzsäure zusetzt, sie erhitzt und alsdann chlorsaures Kali hinzufügt. — Es entsteht Chlorkalium, Wasser, freies Chlor und zweifach chlorsaure chlorige Säure, welche dem Chlor ähnlich wirkt.

§. 30.

3. Königswasser.

Bereitung. Man mischt einen Theil reiner Salpetersäure mit 3 bis 4 Theilen reiner Salzsäure.

Anwendung. Salpetersäure und Salzsäure zerlegen sich in der Art, dass — wie Gay-Lussac gezeigt hat — meistens zwei bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Verbindungen, NO_2Cl_2 und NO_2Cl , ferner freies Chlor und Wasser entstehen: $\text{HO, NO}_5 + 3 \text{HCl} = \text{NO}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl} + 4 \text{HO}$ und $\text{HO, NO}_5 + 3 \text{HCl} = \text{NO}_2\text{Cl} + 2 \text{Cl} + 4 \text{HO}$. Diese Zerlegung hört auf, wenn die Flüssigkeit mit dem Gase gesättigt ist; sie beginnt sogleich wieder, wenn dieser Sättigungszustand durch Erwärmen oder durch Zersetzung der Säure aufhört. — Durch den Gehalt an freiem Chlor, sowie auch — jedoch in völlig untergeordnetem Grade — an den genannten Säuren ist das Königswasser unser stärkstes Lösungsmittel für Metalle, diejenigen ausgenommen, welche mit Chlor unlösliche Verbindungen bilden. Seine Hauptanwendung ist die zur Lösung des Goldes und Platins, welche sowohl in Salzsäure als Salpetersäure unlöslich sind, zur Zersetzung verschiedener Schwefelmetalle, z. B. des Zinnobers, Schwefelkieses u. s. w.

§. 31.

4. Kieselfluorwasserstoffsäure (SiFl_2 , HFl).

Bereitung. Man mengt innig 1 Thl. Quarzsand, welcher durch Abschlämmen von allem Staub befreit und dann scharf getrocknet ist, mit 1 Thl. ganz trockenem Flussspathpulver, übergießt das Gemenge in einer nicht tubulirten Retorte, welche man zweckmässig mit einem Lehmbeschlag versieht, mit 6 Thln. englischer Schwefelsäure und mischt durch Umschwenken sorgfältig. Da die Mischung beim Erwärmen sich aufbläht, darf sie die Retorte anfangs nur zu $\frac{1}{3}$ erfüllen. Der Hals der Retorte ist luftdicht mit einer kleinen tubulirten Vorlage verbunden und deren Tubulus mittelst eines kleinen Kautschukschlauches mit einer weiten, zweimal rechtwinklig gebogenen Glasröhre. Am abwärts gehenden Schenkel befestigt man mit Hülfe eines kurzen Kautschukschlauches einen Trichter und senkt diesen in ein 4 Thle. Wasser enthaltendes Becherglas. Die Entwicklung des Kieselfluorgases nimmt schon in der Kälte ihren Anfang, man befördert sie durch mässige Erwärmung des Kolbens mittelst glühender Kohlen. Zuletzt steigert man die Hitze ziemlich stark. Jede Gasblase bewirkt im Wasser einen Niederschlag von Kieselsäurehydrat, während sich gleichzeitig Kieselfluorwasserstoffsäure bildet, $3 \text{ SiFl}_2 + 2 \text{ HO} = 2 (\text{SiFl}_2, \text{HFl}) + \text{SiO}_2$. Durch das ausgeschiedene Kieselsäurehydrat wird die Flüssigkeit gallerartig, weshalb man eben die Röhre nicht geradezu in das Wasser eintauchen lassen darf, denn sie würde sich sonst bald verstopfen. Es bilden sich zuweilen, besonders gegen Ende der Operation, in der Kieselsäure-Gallerte förmliche Canäle, durch welche das Gas unzersetzt entweicht. Man verhindere dies durch Umrühren. Wenn die Gasentwicklung aufgehört hat, gibt man den gelatinösen Brei auf ein leinenes Tuch, drückt die Flüssigkeit durch, filtrirt sie alsdann und hebt sie zum Gebrauche auf. Die Kieselfluorwasserstoffsäure darf in der Lösung eines Strontiansalzes keinen Niederschlag (schwefelsauren Strontian) hervorbringen.

Anwendung. Die Kieselfluorwasserstoffsäure setzt sich mit Basen um, es bildet sich Wasser und es entstehen Kieselfluormetalle. Von diesen sind manche unlöslich, andere löslich, letztere können also durch dieses Reagens von ersteren unterschieden werden. Im Gange der Analyse findet es nur zur Erkennung und Abscheidung des Baryts Anwendung.

c. Sulfosäuren.

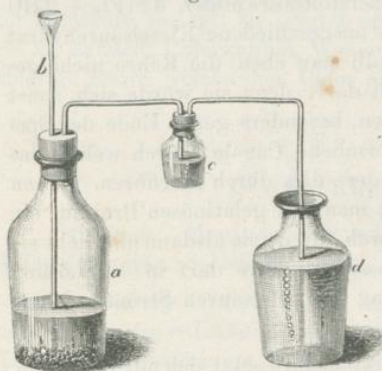
§. 32.

1. Schwefelwasserstoff (HS).

Bereitung. Man entwickelt den Schwefelwasserstoff am besten aus Schwefeleisen, welches man in kleine Stücke zerklägt und mit verdün-

ter Schwefelsäure übergiesst. Das Schwefeleisen wird gegenwärtig in geschmolzenem Zustande so billig in den Handel gebracht, dass man es am besten käuflich bezieht. — Will man es selbst bereiten, so erhitzt man Eisendrehspäne, oder 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll lange Nägel in einem bedeckten hessischen Tiegel zum Weissglühen und trägt dann Stücke Stangenschwefel nach und nach ein, bis der Inhalt des Tiegels vollständig in Fluss kommt. Man giesst denselben alsbald auf Sand oder in einen alten hessischen Tiegel aus. — Bohrt man in den Boden des zum Schmelzen dienenden Tiegels ein Loch, so fliesst das Schwefeleisen in dem Maasse, als es sich bildet, durch dieses ab und kann in einer in das Aschenloch geschobenen Kohlschaufel aufgefangen werden. — Ein auch ganz brauchbares Schwefeleisen wird erhalten, wenn man in einen rothglühenden Schmelztiegel portionenweise ein inniges Gemenge von 30 Thln. Eisenfeile und 21 Thln. Schwefelblumen mit der Vorsicht einträgt, dass immer das die stattfindende Vereinigung bezeichnende Erglühen der eingetragenen Menge abgewartet wird, bevor man neue Portionen zusetzt. Nachdem Alles eingetragen ist, setzt man den Tiegel wohl bedeckt stärkerer Hitze aus, so dass das Schwefeleisen mehr oder weniger schmilzt. Zur Entwicklung des Gases kann folgender Apparat (Fig. 27) dienen:

Fig. 27.



In der Flasche *a* übergiesst man das Schwefeleisen mit Wasser, setzt dann englische Schwefelsäure zu und schüttelt um. Das sich entwickelnde Gas wird in *c* gewaschen. — Nach dem Gebrauch giesst man die Eisenlösung vom unzersetzten Schwefeleisen ab, spült die Flasche wiederholt mit Wasser aus, füllt sie mit Wasser voll und hebt sie so auf. Versäumt man dies, so inkrustirt sich der Apparat bald mit herauskrySTALLISIRENDEM Eisenvitriol, wodurch eine gehörige Entwicklung gehemmt wird.

Für grössere Laboratorien oder für diejenigen Chemiker, welche oft und viel mit Schwefelwasserstoff zu operiren haben, empfehle ich den von mir construirten Apparat von Blei, welchen ich seit vielen Jahren in meinem Laboratorium mit dem besten Erfolge anwende*).

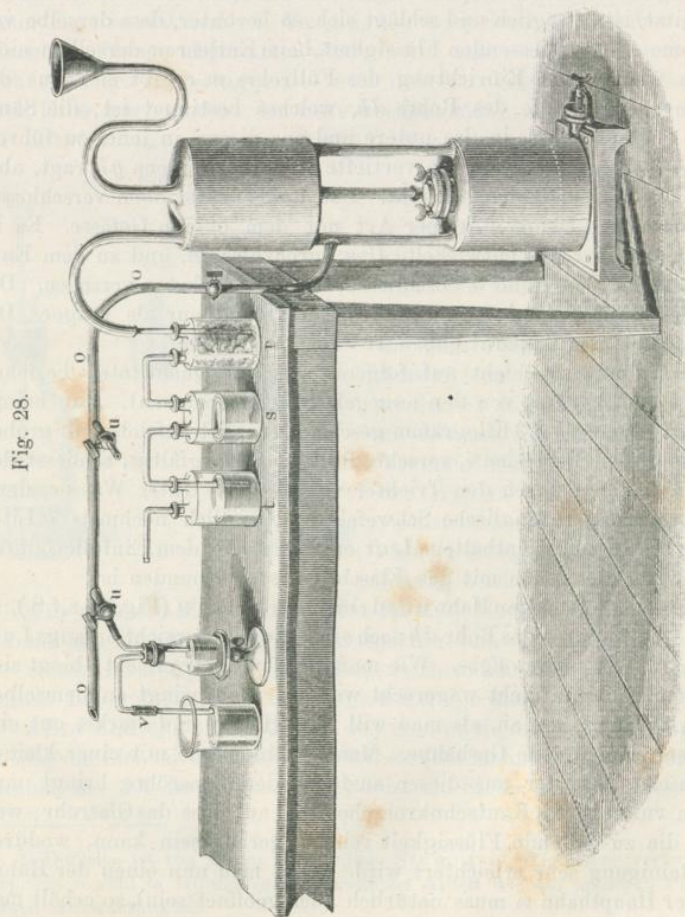
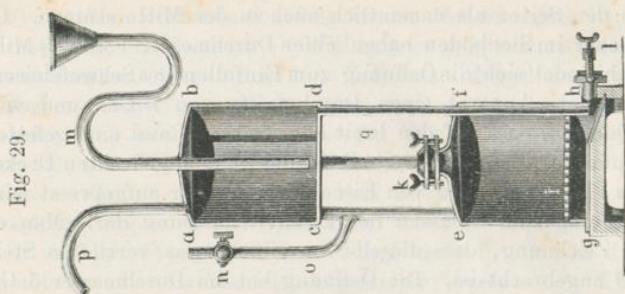
abcd und *efgh* (Fig. 29 a. S. 54) sind zwei gleich grosse cylindrische Gefässe von Blei, mit reinem Blei gelöthet. (Bei meinem Apparat beträgt der Durchmesser 30, die Höhe 33 Cm.) *i* ist ein Siebboden von Blei, welcher

*) Derselbe ist von Herrn Mechanikus Stumpf in Wiesbaden verfertigt und entspricht sowohl in Hinsicht auf vortreffliche Arbeit wie auf mässigen Preis allen billigen Anforderungen.

4 bis 5 Cm. vom wahren Boden entfernt ist und auf Bleifüssen ruht, die ihn sowohl an den Seiten als namentlich auch in der Mitte stützen. Die zahlreichen Löcher im Siedboden haben einen Durchmesser von $1\frac{1}{2}$ Millimeter. Bei *k* befindet sich die Oeffnung zum Einfüllen des Schwefeleisens. Sie hat bei meinem Apparat einen Durchmesser von 7 Cm. und wird dadurch verschlossen, dass auf den breit abgedrehten Rand eine gefettete Lederscheibe und auf diese der breite Rand des glatt abgedrehten Deckels mittelst dreier Flügelschrauben von Eisen oder Messing aufgepresst wird. *l* stellt die Oeffnung zum Ablassen der Eisenvitriollösung dar. Man erkennt aus der Zeichnung, dass dieselbe an einer etwas vertieften Stelle des Bodens *gh* angebracht ist. Die Oeffnung hat im Durchmesser 3 Cm. Sie wird dadurch geschlossen, dass auf ihren glatt abgedrehten breiten Bleirand ein glatt abgedrehter breiter und dicker Bleideckel mittelst einer Flügelschraube aufgepresst wird. Der Bügel, in welchem deren Mutter sitzt, ist beweglich und schlägt sich so herunter, dass derselbe von dem Strome der ausfliessenden Flüssigkeit beim Entleeren derselben nicht getroffen wird. Die Einrichtung des Füllrohrs *m* ergibt sich aus der Zeichnung, ebenso die des Rohrs *dh*, welches bestimmt ist, die Säure aus dem oberen Gefässe in das untere und aus diesem in jenes zu führen. — Man beachte, dass sie in die vertiefte Stelle des Bodens *gh* ragt, aber nicht ganz auf dem Boden aufsteht. Das Rohr *ce* ist oben verschlossen und communicirt somit in keiner Art mit dem oberen Gefässe. Es ist bestimmt, das in *efgh* entwickelte Gas durchzulassen, und zu dem Ende mit dem durch den Hahn *n* abschliessbaren Seitenrohre *o* versehen. Das Rohr *q* ist unten und oben verschlossen und dient nur als Träger. Die Röhren an meinem Apparat haben 16 Mm. im Lichten.

Die Füllung geschieht auf folgende Art (die Quantitäten beziehen sich auf einen Apparat von den angegebenen Dimensionen): Man bringt durch die Oeffnung *k* 3,3 Kilogramm geschmolzenes Schwefeleisen in groben Stücken auf den Siebboden *i*, verschraubt *k* und *l* sorgfältig, schliesst den Hahn *n* und giesst durch den Trichter von *m* erst 7 Liter Wasser, dann 1 Liter concentrirte englische Schwefelsäure, endlich nochmals 7 Liter Wasser. Die in *abcd* enthaltene Luft entweicht bei dem Einfüllen durch *p*, auch wenn dies schon mit den Flaschen *r, s, t* verbunden ist.

Oeffnet man jetzt den Hahn *n* und einen der Hähne *u* (Fig. 28 a.f.S.), so fliesst die Säure durch das Rohr *dh* nach *efgh*. Aus *o* entweicht anfangs Luft, später Schwefelwasserstoffgas. Wie man aus der Figur ersieht, biegt sich das Rohr *o* bald und geht wagerecht weiter. Man bringt an demselben nun so viel Hähne *uu* an, als man will. Die Hähne sind starke, gut eingeschliffene messingene Gashähne. Man verbindet sie mit einer kleinen Waschflasche. An der aus dieser ausführenden Glasröhre bringt man bei *v* ein vulcanisirtes Kautschukröhrchen an, auf dass das Glasrohr, welches in die zu fallende Flüssigkeit reicht, gerade sein kann, wodurch dessen Reinigung sehr erleichtert wird. Dreht man nun einen der Hähne *u* auf (der Haupthahn *n* muss natürlich auch geöffnet sein), so erhält man



tagelang einen ganz constant bleibenden Gasstrom in jeder beliebigen Stärke. Schliesst man die Hähne *u* alle, so drückt das in *efgh* entwickelte Gas die Säure durch *hd* hinauf und die Entwicklung hört auf.

Letzteres geschieht jedoch nicht momentan, denn das Schwefeleisen ist noch mit Säure befeuchtet, auch lösen sich immer kleine Partikelchen desselben ab, fallen durch das Sieb und bleiben so mit dem Rest der Säure in Berührung, welcher den Boden *gh* befeuchtet. Da nun durch *o* kein Gas mehr entweichen kann, so drückt das Gas die Flüssigkeit in *hd* in die Höhe, glückt durch die in *abcd* enthaltene Säure und entweicht durch *p*. Damit nun dieses Gas nicht verloren geht und die Luft verpestet, sind die Flaschen *r, s, t* angebracht. *r* enthält Baumwolle und vertritt die Stelle einer Waschflasche (aus einer gewöhnlichen mit Wasser gefüllten würde das Wasser sehr bald zurücksteigen), *s* und *t* sind mit Salmiakgeist gefüllt, doch nur so weit, dass dessen Menge sowohl von *s* wie von *t* völlig aufgenommen werden kann; denn bei dem bald vorhandenen, bald nachlassenden Gasdruck steigt die Flüssigkeit bald von *s* nach *t*, bald wieder von *t* nach *s*. Man erkennt, dass man in diesen Flaschen nebenbei Schwefelammonium erhält.

Hört die Gasentwicklung endlich auf, so ist die Säure verbraucht, nicht aber das Schwefeleisen, denn dieses reicht für die doppelte Säuremenge hin. Man lässt daher die Eisenvitriollösung ab und füllt Wasser und Säure ein, wie oben angegeben. Man fertigt diesen Apparat jetzt auch in viel geringeren Dimensionen, so dass er zum Gebrauche in kleineren Laboratorien ebenfalls verwendbar wird.

Von den vielen anderen Apparaten, welche zu gleichem Zwecke dienen,

Fig. 30.



erwähne ich noch den von Pohl vorgeschlagenen, welcher einfach und bequem in der Handhabung ist. Fig. 30 stellt ihn dar.

Die verdünnte Schwefelsäure enthaltende Flasche *A* fasse 2 bis 2,5 Liter. In dem Kautschukpfropf *B* lässt sich der massive, oben matt geschliffene Glasstab *G* von mindestens 9mm Durchmesser mit einiger Strenge verschieben. An seinem unteren Ende trägt er den durchlöchernten Korb *K* aus sogenanntem Hartkautschuk. Derselbe wird mit grober Leinwand ausgekleidet und mit Stücken von Schwefeleisen gefüllt. Schiebt man den Glasstab so weit herab, dass das Schwefeleisen eben eintaucht, so entsteht ein langsamer Schwefelwasserstoffstrom, der durch weiteres Herabschieben des Korbes gesteigert, durch Entfernung desselben aus der Flüssigkeit aber unterbrochen werden kann. Das die Ableitungsröhre des Gases unter-

brechende weitere Rohr *R* ist mit Baumwolle gefüllt und vertritt die Stelle der Waschflasche.

Das Schwefelwasserstoffwasser bereitet man durch Einleiten des Gases in ausgekochtes, möglichst kaltes Wasser bis zur Sättigung, bis also alles Gas gänzlich unabsorbirt entweicht. Ob das Wasser völlig mit Gas gesättigt ist, erkennt man am leichtesten, wenn man die Flasche mit dem Daumen verschliesst und ein wenig schüttelt. Wird alsdann ein Druck nach aussen fühlbar, so ist die Operation zu Ende, wird hingegen der Daumen nach innen gezogen, so kann das Wasser noch mehr Gas aufnehmen. Das Schwefelwasserstoffwasser muss wohlverstopft aufbewahrt werden, sonst erleidet es bald vollständige Zersetzung, indem sich der Wasserstoff zu Wasser und ein kleiner Theil des Schwefels zu Schwefelsäure oxydirt, während sich der Rest des letzteren abscheidet. Sehr lange hält es sich, wenn man es gleich nach der Bereitung in kleinere Gläser füllt und diese gut verkorkt in mit Wasser gefüllte Töpfchen umstürzt. Es muss klar sein, in hohem Grade den Geruch des Gases haben und mit Eisenchlorid einen starken Niederschlag von Schwefel geben. Bei Zusatz von Ammon darf es nicht schwärzlich werden. In einem Platingefässe verdampft, darf es keinen Rückstand lassen.

Anwendung. Der Schwefelwasserstoff hat grosse Neigung sich mit Metalloxyden in Wasser und Schwefelmetalle umzusetzen. Da nun diese grösstentheils in Wasser unlöslich sind, so ist eine solche Umsetzung meistens von einer Fällung der Metalle aus ihren Lösungen begleitet. Die Bedingungen, unter welchen diese Fällungen erfolgen, sind in der Art verschieden, dass wir durch Abänderung derselben sämmtliche fällbaren Metalle wiederum in Gruppen scheiden können, wie dies unten auseinandergesetzt werden soll. Es ist daher der Schwefelwasserstoff zur Trennung der Metalle in Hauptgruppen ein ganz unschätzbares Mittel. Von den durch Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschlägen, von den Schwefelmetallen also, haben einige so ausgezeichnete Farbe, dass sie leicht daran erkannt werden können. Durch seine leicht erfolgende Zersetzung wird der Schwefelwasserstoff auch zum Reductionsmittel für viele Körper; so werden Eisenoxydsalze dadurch in Oxydulsalze verwandelt, Chromsäure in Chromoxyd u. s. w. Bei diesen Reductionen scheidet sich der Schwefel in Form eines feinen weissen Pulvers aus. — Ob man den Schwefelwasserstoff besser als Gas oder in wässriger Lösung verwendet, lehrt die Betrachtung der Umstände im speciellen Falle.

III. Basen und Metalle.

§. 33.

Die Basen zerfallen zunächst in Sauerstoffbasen und in Sulfobasen. Erstere gehen aus der Vereinigung von Metallen oder ihnen ähnlichen zusammengesetzten Radicalen mit Sauerstoff, letztere aus der Verbindung derselben mit Schwefel hervor.

Die Sauerstoffbasen zerfallen in Alkalien, alkalische Erden, reine Erden und Oxyde der Schwermetalle. Die Alkalien sind in Wasser leicht, die alkalischen Erden schwerer und in ihrem letzten Gliede, der Bittererde, sehr wenig löslich. Die reinen Erden und die Oxyde der Schwermetalle sind (Thalliumoxydul ausgenommen) in Wasser nicht oder fast nicht löslich. Die Lösungen der Alkalien und alkalischen Erden sind bei genügender Concentration ätzend, sie schmecken laugenhaft, bräunen Curcumapapier, bläuen rothes Lackmuspapier, sättigen Säuren vollkommen, so dass die Salze derselben, auch wenn sie starke Säuren enthalten, Pflanzenfarben nicht verändern, während die mit schwachen Säuren in der Regel alkalisch reagiren. — Die reinen Erden und die Oxyde der Schwermetalle verbinden sich mit Säuren ebenfalls zu Salzen, vermögen aber in der Regel nicht die saure Reaction derselben völlig abzustumpfen.

Die Sulfobasen, welche aus der Vereinigung der Metalle der Alkalien und alkalischen Erden mit Schwefel hervorgehen, sind in Wasser löslich. Die Lösungen reagiren stark alkalisch. Die übrigen Sulfobasen lösen sich nicht in Wasser. Alle bilden mit Sulfosäuren Sulfosalze.

a. Sauerstoffbasen.

α. Alkalien.

§. 34.

1. Kali (KO) und Natron (NaO).

Die Darstellung vollkommen reinen Kalis oder Natrons ist eine mühsame Operation; deshalb ist es rathlich, nicht bloss vollkommen reines ätzendes Alkali, sondern auch nicht ganz reines und ferner solches zu bereiten, welches — von gewissen Verunreinigungen frei — in vielen Fällen völlig reines ersetzen kann.

a. Gewöhnliche Natronlauge. *Bereitung.* Man bringt in einen blanken, mit einem Deckel verschliessbaren Kessel von Gusseisen 3 Thle. käufliches krystallisirtes kohlensaures Natron und 15 Thle. Wasser, erhitzt zum Kochen und trägt — während man die Flüssigkeit fortwährend

im Sieden erhält — portionenweise Kalkbrei ein, welcher durch Uebergiessen von 1 Thl. gebranntem Kalk mit 3 Thln. warmem Wasser und Hinstellen in einem bedeckten Gefässe, bis er zu einer gleichförmigen Masse zergangen ist, erhalten wurde. Nach dem Zusatz des Kalkes lässt man noch $\frac{1}{4}$ Stunde kochen, filtrirt eine Probe ab und prüft, ob das Filtrat, in Salzsäure gegossen, nicht mehr braust. Ist dies noch der Fall, so muss das Kochen fortgesetzt, auch nöthigenfalls noch Kalkbrei zugefügt werden. Wenn die Lauge völlig kohlenensäurefrei ist, bedeckt man den Kessel, lässt etwas erkalten und zieht die geklärte Lösung mittelst eines mit Wasser gefüllten Hebers vom Niederschlage in einen Glasballon ab. Den Rückstand kocht man noch zweimal mit Wasser aus und zieht die Flüssigkeit auf gleiche Weise ab. — In dem wohl zu verschliessenden Ballon lässt man nun den Kalk sich völlig absetzen, giesst die klare Lösung in den rein geschauerten Eisenkessel und verdampft sie bis auf 6 bis 7 Thle. — Man erhält so eine Lauge von 1,13 bis 1,15 specif. Gewicht und einem Gehalte von 9 bis 10 Proc. Natron. — Dieselbe sei klar, farblos, möglichst frei von Kohlensäure, und werde durch Schwefelammonium nicht geschwärzt. — Spuren von Kieselsäure, Thonerde und Phosphorsäure finden sich in solcher Lauge meist, weshalb sie eben zu genauen Versuchen nicht anwendbar ist. Die Natronlauge wird am besten in Flaschen aufbewahrt, welche mit übergreifendem Deckel nach Art der Spirituslampen verschlossen sind. In Ermangelung solcher bestreicht man den gut eingeriebenen Glasstopfen einer gewöhnlichen Flasche vor dem Eindrehen in den ausgewischten Hals mit Paraffin. Versäumt man diese Vorsichtsmaassregel, so geht, wenn die Flasche selten gebraucht wird, der Stopfen bald nicht mehr aus dem Glase.

b. Mit Alkohol gereinigtes Kalihydrat. *Bereitung.* Man löst käufliche Aetzkali-Stängelchen durch Digeriren und Schütteln in einem verschlossenen Glase in rectificirtem Weingeist auf, lässt klar absetzen und verdampft die decantirte und nöthigenfalls filtrirte Flüssigkeit in einer Silberschale über der Gas- oder Weingeistlampe, indem man — um Schwärzung zu verhüten — von Zeit zu Zeit etwas Wasser zusetzt, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Man taucht jetzt die Silberschale aussen in kaltes Wasser, bis sie hinlänglich erkaltet ist, nimmt den Aetzkalikuchen heraus, zerstösst ihn in einem heissen Mörser in grobe Stücke und hebt diese in einem aufs Beste verschlossenen Glase auf. Zum Gebrauche löst man jedesmal ein Stückchen in Wasser.

Das so dargestellte Kalihydrat ist, bis auf eine ganz geringe Spur von Thonerde, rein und zu den meisten Zwecken anwendbar; Phosphorsäure, Schwefelsäure und Kieselsäure enthält es in der Regel nicht. Seine Lösung soll mit Schwefelammonium klar bleiben, mit Salzsäure angesäuert kaum merklich brausen. Letztere Lösung muss, zur Trockne abgedampft, einen in Wasser klar löslichen Rückstand liefern und darf mit Ammon nicht sogleich, sondern höchstens nach stundenlangem Stehen in der Wärme,

Flöckchen von Thonerde absetzen. Die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung des Aetzkalis darf mit einer salpetersauren Lösung molybdänsauren Ammons keinen Niederschlag geben.

c. Mit Baryt bereitetes Kalihydrat. *Darstellung.* Man löst reine Barytkrystalle (§. 36) durch Erhitzen mit Wasser und setzt so lange reines schwefelsaures Kali zu, bis in einer abfiltrirten Probe, nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Verdünnen, schwefelsaures Kali keinen Niederschlag mehr gibt. (Zu 16 Thln. Barytkrystallen sind 9 Thle. schwefelsaures Kali erforderlich.) Die trübe Flüssigkeit lässt man absitzen, decantirt die klare Lauge und verdampft sie in einer Silberschale (siehe b). — Das so bereitete Kalihydrat ist bis auf einen geringen Gehalt an schwefelsaurem Kali, welcher beim Auflösen in wenig Wasser zurückbleibt, völlig rein. — Nur in seltenen Fällen, d. h. nur dann, wenn es sich darum handelt, geringe Spuren von Thonerde nachzuweisen, bedarf man so dargestellten Kalihydrats.

Anwendung. Vermöge ihrer grossen Verwandtschaft zu Säuren zersetzen die fixen Alkalien die Salze der meisten Basen und schlagen daher aus ihren Lösungen alle diejenigen nieder, welche in Wasser unlöslich sind. Von diesen Oxyden werden manche vom Ueberschuss der Fällungsmittel gelöst, z. B. Thonerde, Chromoxyd, Bleioxyd; andere nicht, wie Eisenoxyd, Wismuthoxyd u. s. w. Die fixen Alkalien geben also auch ein Mittel an die Hand, die ersteren Oxyde von den letzteren zu trennen. — Kali und Natron lösen ferner viele Salze (z. B. chromsaures Bleioxyd), Schwefelverbindungen u. s. w. auf und tragen so sowohl zur Trennung, als auch zur Unterscheidung derselben bei. — Viele der durch Kali oder Natron erzeugten Niederschläge zeigen eigenthümliche Farbe oder haben sonst charakteristische Eigenschaften, wie z. B. Manganoxydulhydrat, Eisenoxydulhydrat, Quecksilberoxydul, so dass man an diesen Niederschlägen die Metalle erkennen kann. Die fixen Alkalien treiben aus Ammonsalzen Ammoniak aus, so dass es an seinem Geruche, seiner Reaction auf Pflanzenfarben u. s. w. erkannt werden kann.

§. 35.

2. Ammon (NH_4O).

Bereitung. Will man die Ammonflüssigkeit in kleinerer Menge darstellen (die im Grossen mittelst gusseiserner Gefässe dargestellte kommt natürlicher Weise billiger zu stehen*), so bringe man 4 Thle. Salmiak in etwa erbsengrossen Stückchen und aus 5 Thln. Kalk bereitetes trocknes Kalkhydrat in einen Glaskolben, mische durch Schütteln und füge vor-

*) Eine bewährte und gute Vorschrift zur Darstellung in grösserem Maassstabe habe ich in der Zeitschrift für analyt. Chem. 1, 186 mitgetheilt.

sichtig noch so viel Wasser hinzu, dass das Pulver Klumpen bildet. Man setzt alsdann den Kolben in ein Sandbad und bringt ihn mit zwei in der Mitte durch eine ziemlich geräumige Waschflasche verbundenen Gasleitungsröhren in Verbindung. In die Waschflasche bringt man ganz wenig, in die zur Absorption bestimmte Flasche aber 10 Thle. Wasser. Letztere stellt man in ein Gefäß mit kaltem Wasser und beginnt alsdann zu erwärmen. Die Gasentwicklung erfolgt rasch. Man feuert bis keine Blasen mehr kommen, und öffnet alsdann den Pfropf des Kolbens, damit die Flüssigkeit nicht zurücksteige. Die in der Waschflasche enthaltene Ammonflüssigkeit ist unrein, die in dem zweiten Glase enthaltene aber ist rein. Man verdünnt sie mit Wasser bis zum specifischen Gewichte von $0,96 = 10$ Proc. Ammoniak und bewahrt sie in mit Glasstopfen verschlossenen Flaschen auf.

Prüfung. Die Ammonflüssigkeit muss farblos sein, darf beim Verdampfen in einem Platinschälchen nicht den geringsten Rückstand lassen, mit einem gleichen Volum Kalkwasser erhitzt, keine oder wenigstens keine zu starke Trübung veranlassen (Kohlensäure) und nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure weder durch Baryt- noch durch Silberlösung getrübt, noch auch durch Schwefelwasserstoff gefärbt werden.

Anwendung. Die Ammonflüssigkeit (der Salmiakgeist), obgleich durch Einleiten von Ammoniakgas (NH_3) in Wasser entstanden und beim Stehen an der Luft, rascher beim Erwärmen, Ammoniak entweichen lassend, kann auch als eine Auflösung von Ammoniumoxyd oder Ammon (NH_4O) in Wasser betrachtet werden, bei welcher Anschauungsweise angenommen wird, das zuerst hinzutretende Aequivalent Wasser (HO) bilde mit NH_3 NH_4O . Es ist alsdann der Salmiakgeist ein Analogon der Kali- und Natronlauge, und die Erklärung aller seiner Einwirkungen wird sehr vereinfacht, weil man bekanntlich in den Sauerstoffsalzen, welche aus der Neutralisation der Sauerstoffsäuren durch Ammonflüssigkeit hervorgehen, ebenfalls Ammoniumoxyd (NH_4O), nicht Ammoniak, annimmt. Die Ammonflüssigkeit ist eins derjenigen Reagentien, welche mit am häufigsten in Gebrauch kommen. Sie dient besonders zum Sättigen saurer Flüssigkeiten, zur Fällung sehr vieler Metalloxyde und Erden, sowie zur Trennung der fällbaren von einander, indem manche derselben von Ammonüberschuss gelöst werden, wie Zink-, Cadmium-, Silber-, Kupferoxyd etc., während andere in freiem Ammon nicht löslich sind. Sowohl die Niederschläge als die Ammon-Lösungen derselben sind zum Theil ausgezeichnet gefärbt und lassen die Metalle erkennen.

Viele Oxyde, welche aus neutralen Lösungen durch Ammon niedergeschlagen werden, erleiden dadurch aus sauren Lösungen keine Fällung, indem dieselbe durch das gebildete Ammonsalz verhindert wird (vergl. unten Chlorammonium §. 53).

β. Alkalische Erden.

§. 36.

1. Baryt (BaO).

Bereitung. Von den vielen Methoden, welche zur Bereitung des Baryhydrates angewandt werden können, ziehe ich, seit man den Witherit leicht und billig beziehen kann, die folgende allen übrigen vor; sie liefert ein reines Product zu billigem Preise. Man nenne innig 100 Thle. fein gepulverten Witherit, 10 Thle. Kohlenpulver und 5 Thle. Colophonium, fülle das Gemenge in einen irdenen Milchtopf, bedecke denselben, verstreiche die Fugen mit Lehm und lasse ihn in einem Ziegelofen einen Brand mitmachen. Die zerriebene Masse koche man in einem eiserne Topf wiederholt mit Wasser aus, filtrire in Kolben, verstopfe diese und lasse sie in der Kälte stehen, wobei reichliche Mengen von Baryhydratkrystallen ($\text{BaO}, \text{HO} + 8 \text{aq.}$) anschliessen. Man lasse die Krystalle im wohl bedeckten Trichter abtropfen, trockne sie rasch zwischen Fliesspapier und hebe sie in gut schliessenden Gefässen auf. Zum Gebrauche löse man 1 Thl. in 20 Thln. Wasser unter Erhitzen und filtrire. Das so erhaltene Barytwasser ist der von den Krystallen abgelauenen Mutterlauge in Betreff seiner Reinheit vorzuziehen. Den in Wasser unlöslichen Rückstand (unzersetzten Witherit und Kohle) verwendet man bei der Darstellung von Chlorbaryum.

Prüfung. Das Barytwasser soll, nach Ausfällung des Baryts mit reiner Schwefelsäure, ein Filtrat liefern, welches, mit Weingeist vermischt, klar bleibt und, in einem Platintiegel verdampft, keinen feuerbeständigen Rückstand hinterlässt.

Anwendung. Der Baryt fällt, als starke Base, die in Wasser unlöslichen Metalloxyde und Erden aus ihren Salzlösungen. Wir bedienen uns desselben im Gang der Analyse nur zur Fällung der Magnesia. — Das Barytwasser kann ferner zur Fällung der Säuren, welche mit Baryt unlösliche Verbindungen bilden, angewandt werden; wir gebrauchen dasselbe in dieser Beziehung zur Entdeckung der Kohlensäure, zur Entfernung der Schwefelsäure, Phosphorsäure u. s. w.

§. 37.

2. Kalk (CaO).

Man gebraucht

a. Kalkhydrat (CaO, HO), b. Kalkwasser. — Ersteres wird erhalten, indem man reine Stücke gebrannten Kalkes in einer Porzellanschale

mit etwa der Hälfte ihres Gewichtes Wasser übergiesst. Das Kalkhydrat ist in einem wohl verschlossenen Glase aufzubewahren. — Zur Darstellung des Kalkwassers schütte und digerire man Kalkhydrat mit kaltem destillirtem Wasser einige Zeit, lasse absetzen und hebe die klar abgegossene Flüssigkeit in wohl verschlossener Flasche auf. Soll das Kalkwasser ganz frei von Alkali-Spuren, sowie von geringen Mengen Strontian und Spuren von Baryt sein, welche fast stets, beziehungsweise häufig in dem aus gebranntem Kalkstein bereiteten Kalkhydrat enthalten sind, so entferne man die drei oder vier ersten Abgüsse und benutze nur die folgenden. Das Kalkwasser muss Curcumapapier stark braun färben und mit kohlen-saurem Natron einen nicht zu geringen Niederschlag geben. Zeigt es diese Eigenschaften nicht mehr, was bald geschieht, wenn es dem Zutritt der Luft ausgesetzt war, so ist es unbrauchbar.

Anwendung. Kalk bildet mit manchen Säuren unlösliche, mit anderen lösliche Salze. Kalkwasser kann daher zur Unterscheidung dieser Säuren dienen, indem es die ersteren fällt, mit den letzteren aber keine Niederschläge hervorbringt. Von den fällbaren Säuren werden manche nur unter gewissen Bedingungen, z. B. beim Kochen (Citronensäure), niedergeschlagen, daher man dieselben durch Abänderung dieser Bedingungen auf eine leichte Weise auch von einander unterscheiden kann. Wir bedienen uns des Kalkwassers insbesondere zur Entdeckung der Kohlensäure und zur Unterscheidung der Weinsteinsäure und Citronensäure. Das Kalkhydrat dient namentlich zum Austreiben des Ammoniaks aus den Ammonsalzen.

γ. Schwere Metalle und Oxyde derselben.

§. 38.

1. Zink (Zn).

Man wähle ein gutes Zink, welches vor Allem kein Arsen enthalten darf, auf welche Verunreinigung es nach der im dritten Abschnitt §. 132, 10 angegebenen Methode geprüft werden muss, schmelze es und giesse es in einem dünnen Strahl in ein grosses Gefäss mit Wasser. — Arsenik enthaltendes Zink ist unbedingt zu verwerfen, denn durch keinen bekannten, irgend einfachen Reinigungsprocess lässt es sich von dem Arsen völlig befreien (Eliot und Storer). — Das Zink dient zum Füllen einiger Metalle aus ihren Lösungen, wobei es dieselben einfach deplacirt ($\text{CuO}, \text{SO}_3 + \text{Zn} = \text{ZnO}, \text{SO}_3 + \text{Cu}$), ferner zur Entwicklung von Wasserstoffgas, beziehungsweise Arsen- und Antimon-Wasserstoffgas (vergl. §. 131, 10 und §. 132, 10). Zuweilen wird das Zink auch zur Entdeckung der schwefligen Säure und der phosphorigen Säure gebraucht. In dem Falle ist es zunächst zu prüfen, ob es frei von Schwefelzink, beziehungsweise Phosphorzink ist. Die Art der Anwendung und Prüfung siehe §. 139 und §. 148.

2. Eisen (Fe).

Das Eisen reducirt viele Metalle und schlägt sie aus ihren Lösungen regulinisch nieder. Wir gebrauchen es besonders zur Entdeckung des Kupfers, welches sich darauf mit seiner eigenthümlichen Farbe niederschlägt. Zu dieser Prüfung sind alle blanken Eisenflächen, als Messerklingen, Nadeln, Drahtstückchen u. s. w., geeignet.

3. Kupfer (Cu).

Wir wenden es bloss zur Reduction des Quecksilbers an, welches sich darauf als weisser, beim Reiben silberglänzend werdender Ueberzug niederschlägt. Jede abgeschliffene, mit feinem Sand gescheuerte Kupfermünze, überhaupt jede blanke Kupferfläche lässt sich zu diesem Versuche brauchen.

§. 39.

4. Wismuthoxydhydrat (BiO_3, HO).

Bereitung. Man löse durch Schmelzen mit Schwefelleber von Arsen befreites Wismuth in verdünnter Salpetersäure, verdünne die Lösung so weit thunlich, ohne einen bleibenden Niederschlag zu erzeugen, filtrire, verdampfe zur Krystallisation, zerreibe die mit salpetersäurehaltigem Wasser abgewaschenen Krystalle mit Wasser, füge Ammon im Ueberschuss zu, lasse eine Zeit lang digeriren, filtrire, wasche aus und hebe den weissen Niederschlag getrocknet zum Gebrauche auf.

Prüfung. Das Wismuthoxydhydrat (statt dessen auch das basisch-salpetersaure Wismuthoxyd der Apotheken, sofern es vollkommen arsen- und antimonfrei ist, angewendet werden kann) muss, in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff gefällt, einen Niederschlag liefern, aus dem Ammon und Schwefelammonium nichts aufnehmen, so zwar, dass die abfiltrirte Flüssigkeit mit Salzsäure keine, beziehungsweise eine rein weisse Trübung von Schwefel gibt.

Anwendung. Das Wismuthoxyd setzt sich beim Kochen mit alkalischen Auflösungen von Schwefelmetallen mit diesen um, es bilden sich Metalloxyde und Schwefelwismuth. Es ist zu diesen Zerlegungen geeigneter als das zu gleichem Zwecke anwendbare Kupferoxyd, weil man beim Hinzubringen neuer Mengen alsbald erkennt, ob die Zersetzung schon beendigt ist oder nicht. Es hat ausserdem vor dem Kupferoxyd den Vortheil, dass es sich bei Gegenwart organischer Substanzen nicht wie dieses in der alkalischen Flüssigkeit löst und dass es auf reducirbare Sauerstoffverbindungen nicht reducirend wirkt. Es dient uns namentlich zum Ueberführen des arsenigen — und des Arsen-Sulfids in die entsprechenden Säuren, zu welchem Behufe Kupferoxyd nicht anwendbar ist, weil es, unter Reduction zu Oxydul, arsenige Säure alsobald in Arsensäure verwandelt.

b. Sulfobasen.

§. 40.

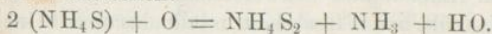
1. Schwefelammonium (NH_4S).

Man gebraucht

- a. farbloses Einfach-Schwefelammonium,
- b. gelbes Mehrfach-Schwefelammonium.

Bereitung. Man leitet durch 3 Thle. Ammonflüssigkeit Schwefelwasserstoffgas, bis dieses nicht mehr absorbiert wird, und fügt alsdann 2 Thle. derselben Ammonflüssigkeit hinzu. — Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Ammon entsteht zuerst NH_4S (NH_4O und $\text{HS} = \text{NH}_4\text{S}$ und HO), dann $\text{NH}_4\text{S}_2\text{HS}$; fügt man jetzt wieder ebensoviel Salmiakgeist hinzu, als man gesättigt hatte, so setzt sich dessen Ammon mit dem Schwefelwasserstoff des Schwefelwasserstoff-Schwefelammoniums um und man erhält Einfach-Schwefelammonium: $(\text{NH}_4\text{S}_2\text{HS} + \text{NH}_4\text{O} = 2 (\text{NH}_4\text{S}) + \text{HO})$. Die Vorschrift lässt nur $\frac{2}{3}$ des Ammons zusetzen, weil es besser ist, wenn das Präparat etwas Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium als freies Ammon enthält. — Statt des Einfach-Schwefelammoniums Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium anzuwenden, wie es oft geschieht, ist unnöthig und vermehrt den Schwefelwasserstoffgeruch der Laboratorien bedeutend, indem das Präparat beim Zusammentreffen mit metallischen Sulfosäuren den Schwefelwasserstoff entweichen lässt.

Das Schwefelammonium ist in gut verschlossenen kleinen Fläschchen (kleinen Arzneigläsern) aufzubewahren. Es ist anfangs farblos und scheidet bei Zusatz von Säuren keinen Schwefel ab, bei Einwirkung der Luft aber färbt es sich gelb, indem Ammoniak, Wasser und Zweifach-Schwefelammonium entstehen:



Bei weitergehender Einwirkung des Sauerstoffs der Luft bildet sich zunächst noch höher geschwefeltes Schwefelammonium, später scheidet sich Schwefel ab, und es entsteht von Schwefelammonium freie Ammonflüssigkeit; aber gleichzeitig bildet sich auch unterschwefligsaures Ammon ($\text{NH}_4\text{S}_2 + 3 \text{O} = \text{NH}_4\text{O}, \text{S}_2\text{O}_2$), welches neben dem Ammon in der Flüssigkeit gelöst bleibt.

Zu den Zwecken, zu welchen gelbes Schwefelammonium verwendet werden muss, kann man sich des durch mässige Lufteinwirkung gelb gewordenen bedienen; rasch erhält man gelbes Schwefelammonium durch Digestion von Einfach-Schwefelammonium mit etwas Schwefel. — Alles gelb gefärbte Schwefelammonium scheidet beim Vermischen mit Säuren Schwefel ab, wodurch die Flüssigkeit milchig getrübt erscheint.

Prüfung. Das Schwefelammonium muss den ihm eigenthümlichen Geruch in hohem Grade zeigen, mit Säuren reichlich Schwefelwasserstoff

entwickeln und dabei je nach seiner Beschaffenheit keinen oder einen rein weissen Niederschlag geben. In einem Platingefässe verdampft und geglüht darf es keinen Rückstand lassen, Kalk- und Magnesiasalzlösung darf es auch beim Erwärmen nicht trüben oder fällen (kohlen-saures und freies Ammon).

Anwendung. Das Schwefelammonium ist eines der am häufigsten gebrauchten Reagentien. Es dient a. zur Fällung der Schwermetalle, welche aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht niedergeschlagen werden, z. B. des Eisens, Kobalts u. s. w. ($\text{NH}_4\text{S} + \text{FeO}, \text{SO}_3 = \text{FeS} + \text{NH}_4\text{O}, \text{SO}_3$); b. zur Trennung der durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung gefällten Schwefelmetalle, indem es einen Theil derselben, z. B. Schwefelarsen, Schwefelantimon u. s. w., zu Sulfosalzen ($\text{NH}_4\text{S}, \text{AsS}_3$ u. s. w.) auflöst, während ein anderer Theil, z. B. Schwefelblei, Schwefelcadmium u. s. w., ungelöst bleibt. Zu dieser Anwendung muss das Schwefelammonium dann einen Ueberschuss an Schwefel enthalten, wenn die zu lösenden Schwefelmetalle sich nur als höher geschwefelte lösen, z. B. Zinnsulfür (SnS), welches sich nur, indem es in Zinnsulfid (SnS_2) übergeht, leicht löst.

Aus den Lösungen der Thonerde- und Chromoxydsalze fällt das Schwefelammonium Oxydhydrate, während Schwefelwasserstoff entweicht, indem die diesen Oxyden entsprechenden Schwefelverbindungen sich auf nassem Wege nicht bilden können: $[\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3 + 3\text{NH}_4\text{S} + 6\text{HO} = \text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{HO} + 3(\text{NH}_4\text{O}, \text{SO}_3) + 3\text{HS}]$. — In Wasser unlösliche Salze, welche in Säuren gelöst sind, werden aus diesen Lösungen bei Zusatz von Schwefelammonium unverändert gefällt, z. B. phosphorsaurer Kalk aus seiner Lösung in Salzsäure.

§. 41.

2. Schwefelnatrium (NaS).

Bereitung. Wie die des Schwefelammoniums; man nimmt statt der Ammonflüssigkeit Natronlauge. — Die erhaltene Flüssigkeit ist nöthigenfalls zu filtriren und in gut verschlossenen Gläsern aufzubewahren. — Soll sie Mehrfach-Schwefelnatrium enthalten, so digerirt man sie mit etwas gepulvertem Schwefel.

Anwendung. Das Schwefelnatrium wird zuweilen statt des Schwefelammoniums angewandt, wenn Schwefelkupfer von in alkalischen Schwefelmetallen löslichen Schwefelverbindungen, z. B. von Zinnsulfür, vollständig getrennt werden soll, da das Schwefelkupfer in Schwefelammonium nicht ganz unlöslich ist.

IV. S a l z e.

Von den vielen Salzen, welche als Reagentien in Anwendung kommen, werden die Kali-, Natron- und Ammonsalze vorzugsweise wegen

Fresenius, qualitative Analyse.

ihrer Säuren gebraucht, man kann daher häufig Natronsalze statt der entsprechenden Kalisalze u. s. w. nehmen; so ist es fast stets gleichgültig, ob kohlen-saures Natron oder kohlen-saures Kali, Ferrocyankalium oder Ferrocyannatrium angewandt wird u. s. w. Ich ordne aus diesem Grunde die Salze der Alkalien nach ihren Säuren. Anders verhält sich dies bei den Salzen der alkalischen Erden und denen der Oxyde der Schwermetalle. Diese werden nicht wegen ihrer Säure angewandt, bei ihnen ist die Base entscheidend, man kann daher häufig statt des einen Salzes einer Base auch ein anderes ähnliches verwenden, so statt des Chlorbaryums den salpetersauren oder essigsauren Baryt u. s. w. Aus diesem Grunde sind die Salze der alkalischen Erden und Schwermetalle nach den Basen geordnet.

a. Salze der Alkalien.

§. 42.

1. Schwefelsaures Kali (KO, SO_3).

Bereitung. Man krystallisirt das käufliche Salz um und löst einen Theil des reinen Salzes in 12 Thln. Wasser.

Anwendung. Das schwefelsaure Kali dient zur Erkennung und Abscheidung des Baryts und Strontians. Es ist der zu gleichem Behufe dienenden verdünnten Schwefelsäure häufig vorzuziehen, weil dadurch die Neutralität der Lösungen nicht gestört wird.

§. 43.

2. Phosphorsaures Natron ($2\text{NaO}, \text{HO}, \text{PO}_5 + 24 \text{ aq.}$).

Bereitung. Man reinigt das käufliche Salz durch Umkrystallisiren. Ein Theil des Salzes wird zum Gebrauche in 10 Thln. Wasser gelöst. Beim Erwärmen der Lösung mit Ammon darf keine Trübung entstehen. Die Niederschläge, welche in der Lösung durch Baryt- und Silberlösung bewirkt werden, müssen bei Zusatz von verdünnter Salpetersäure vollkommen und ohne Aufbrausen verschwinden.

Anwendung. Das phosphorsaure Natron fällt die alkalischen Erden und alle Oxyde der Schwermetalle durch doppelte Affinität. Es dient in dem Gang der Analyse, nach der Abscheidung der Oxyde der Schwermetalle, zur Prüfung auf alkalische Erden im Allgemeinen, und nach der Abscheidung des Baryts, Strontians und Kalkes bei gleichzeitigem Zusatz von Ammon, zur Erkennung der Magnesia, welche unter diesen Umständen als basisch phosphorsaure Ammon-Magnesia niedergeschlagen wird.

§. 44.

3. Oxalsaures Ammon ($2 \text{NH}_4\text{O}, \text{C}_4\text{O}_6 + 2 \text{aq.}$).

Bereitung. Man löst 1 Thl. käufliche Oxalsäure (welche meist kalihaltig ist) in 6 Thln. Wasser in Siedhitze, lässt erkalten, giesst oder filtrirt die Lösung von den ausgeschiedenen, meist vierfach-kleesaures Kali enthaltenden Oxalsäurekrystallen ab, dampft weiter ein, lässt erkalten und gewinnt so eine zweite und dritte, von Kali ganz oder fast ganz freie Oxalsäure. Die Mutterlauge sammt der ersten Krystallisation verwendet man zweckmässig zur Darstellung oxalsauren Kalis oder Natrons, die reinen Oxalsäurekrystalle aber löst man in 2 Thln. destillirten Wassers unter Erwärmen auf, setzt wässeriges Ammon zu bis zu deutlich alkalischer Reaction und stellt in die Kälte. Die angeschossenen Krystalle lässt man abtropfen, die Mutterlauge liefert nach geeignetem Eindampfen eine weitere Krystallisation. Sämmtliche Krystalle reinigt man durch Umkrystallisiren. Zum Gebrauche löst man 1 Thl. in 24 Thln. Wasser.

Prüfung. Die Lösung des oxalsauren Ammons darf weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Schwefelammonium getrübt oder gefällt werden. Das Salz muss, auf Platinblech geglüht, ohne Rückstand verdampfen.

Anwendung. Die Oxalsäure bildet mit Kalk, Strontian, Baryt, Bleioxyd und anderen Metalloxyden unlösliche oder sehr schwer lösliche Verbindungen; es erzeugt daher das oxalsaure Ammon in den wässrigen Auflösungen ihrer Salze Niederschläge der betreffenden oxalsauren Salze. Im Gang der Analyse dient das oxalsaure Ammon hauptsächlich zur Entdeckung des Kalkes.

§. 45.

4. Essigsaures Natron ($\text{NaO}, \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3 + 6 \text{aq.}$ oder $\text{NaO}, \bar{\text{A}} + 6 \text{aq.}$).

Bereitung. Man löst krystallisirtes kohlenensaures Natron in wenig Wasser, neutralisirt die Lösung mit Essigsäure, so dass letztere eher etwas vorwaltet, verdampft zur Krystallisation und reinigt das erhaltene Salz durch Umkrystallisiren. Es muss farblos, frei von brenzlichen Stoffen und von unorganischen Säuren sein. Zum Gebrauche löse 1 Thl. des Salzes in 10 Thln. Wasser.

Anwendung. Kommt essigsaures Natron zu einer freien stärkeren Säure, so entsteht ein Natronsalz derselben, während Essigsäure frei wird. Im Gang der Analyse wird es namentlich gebraucht, um phosphorsaures Eisenoxyd, welches in Essigsäure unlöslich ist, aus salzsaurer Lösung zu fällen. Auch zur Abscheidung von Eisenoxyd und Thonerde, welche dadurch aus den Lösungen ihrer Salze in der Siedhitze gefällt werden, leistet es gute Dienste.

§. 46.

5. Kohlensaures Natron ($\text{NaO}, \text{CO}_2 + 10 \text{ aq.}$).

Bereitung. Man zerreiße käufliches doppelt-kohlensaures Natron (welches gegenwärtig sehr billig im Handel ist), bringe es in einen mit etwas Baumwolle locker verstopften Trichter, ebene die Oberfläche, bedecke sie mit einer Scheibe schwer durchlassenden Papiers mit aufgebogenen Rändern, und wasche durch Aufgiessen von geringen Wassermengen so lange aus, bis das Filtrat, nach Ansäuern mit Salpetersäure, weder durch salpetersaures Silberoxyd noch Chlorbaryum getrübt wird. Nach dem Trocknen glühe das Salz, gelinde, um es in einfach-kohlensaures Natron überzuführen. Es geschieht dies am besten in einem Tiegel oder einer Schale von Silber oder Platin, doch kann es auch in einem völlig blanken gusseisernen Gefäss oder — im Kleinen — in einer echten Porzellanschale geschehen. — Auch durch mehrfach wiederholtes Umkrystallisiren käuflichen kohlensauren Natrons lässt sich reines kohlensaures Natron erhalten. — Zum Gebrauche löse 1 Thl. des wasserfreien Salzes oder 2,7 Thle. des krystallisirten in 5 Thln. Wasser auf.

Prüfung. Das kohlensaure Natron sei vollkommen weiss. Seine Lösung darf, nach Uebersättigung mit Salpetersäure, weder von Chlorbaryum, noch von salpetersaurem Silberoxyd getrübt werden, noch sich bei Zusatz von Schwefelcyankalium roth, oder beim Erwärmen mit molybdänsaurem Ammon und Salpetersäure gelb färben oder so gefärbten Niederschlag liefern, und muss, mit Salzsäure übersättigt und zur Trockne verdampft, beim Wiederlösen in Wasser keinen Rückstand (Kieselsäure) lassen.

Anwendung. Das kohlensaure Natron fällt alle Basen mit Ausnahme der Alkalien in Gestalt neutraler oder basischer kohlensaurer Salze. Aus sauren Auflösungen werden diejenigen Basen, welche als doppelt-kohlensaure Salze in Wasser löslich sind, erst beim Kochen vollständig gefällt. Manche von den durch kohlensaures Natron erzeugten Niederschlägen sind eigenthümlich gefärbt und können daher zur Erkennung der einzelnen Metalle dienen. Die kohlensaure Natronlösung wird ferner zur Zerlegung vieler unlöslicher Salze mit alkalisch-erdiger oder metallischer Base, besonders derer der organischen Säuren angewendet. Diese Salze werden nämlich beim Kochen mit kohlensaurem Natron in unlösliche kohlensaure Verbindungen umgewandelt, während die Säuren an das Natron treten und in Lösung kommen. Das kohlensaure Natron dient ausserdem in vielen Fällen zur Sättigung freier Säuren.

§. 47.

6. Kohlensaures Ammon ($\text{NH}_4\text{O}, \text{CO}_2$).

Bereitung. Man nimmt gereinigtes, nicht nach Thieröl riechendes, anderthalb-kohlensaures Ammon, wie es im Grossen durch Sublimation

aus Salmiak und kohlen saurem Kalk gewonnen wird, schabt die Rinden auf ihrer äusseren und inneren Seite sorgfältig ab und löst einen Theil des Salzes durch Digestion mit 4 Thln. Wasser, welchem man 1 Thl. Aetzammonflüssigkeit zugesetzt hat.

Prüfung. Das kohlen saure Ammon muss sich vollständig verflüchtigen und darf, nach Uebersättigung mit Salpetersäure, weder durch Baryt-, noch Silberlösung, noch auch durch Schwefelwasserstoff gefärbt oder gefällt werden.

Anwendung. Das kohlen saure Ammon fällt wie das kohlen saure Natron die meisten Metalloxyde und Erden und wird jenem in der Regel vorgezogen, weil dadurch kein nichtflüchtiger Körper in die Lösung kommt. Die vollständige Fällung vieler Oxyde erfolgt ebenfalls erst beim Erhitzen. Von den gefällten Verbindungen lösen sich einige in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder auf. In gleicher Weise löst das kohlen saure Ammon manche Oxydhydrate und Schwefelmetalle und gestattet so eine Trennung derselben von anderen unlöslichen.

Wie das Aetzammon und aus demselben Grunde schlägt auch das kohlen saure Ammon viele Oxyde nicht aus sauren Auflösungen nieder, welche aus neutralen Lösungen davon gefällt werden (vergl. §. 53.) — In dem Gange der Analyse dient das kohlen saure Ammon vorzüglich zur Abscheidung des Baryts, Strontians und Kalkes und zur Trennung derselben von der Magnesia, ferner zur Trennung des darin löslichen Schwefelarsens von dem darin unlöslichen Schwefelantimon.

§. 48.

7. Zweifach-schwefligsaures Natron ($\text{NaO}, \text{HO}, 2\text{SO}_2$).

Bereitung. Erhitze 5 Thle. zerschnittenes Kupferblech mit 20 Thln. englischer Schwefelsäure in einem Kolben, leite das sich entwickelnde schwefligsaure Gas erst durch eine etwas Wasser enthaltende Waschflasche, sodann in einen Kolben, welcher 4 Thle. gereinigtes doppelt-kohlen saures Natron (§. 46) oder 7 Thle. reines krystallisirtes einfach-kohlen saures Natron und 20 bis 30 Thle. Wasser enthält und nicht viel mehr als halb angefüllt ist, bis bei weiterem Einleiten keine Kohlensäureentwicklung mehr erfolgt. Die stark nach schwefliger Säure riechende Lösung bewahre in gut verschlossenem Glase.

Prüfung. Das schwefligsaure Natron, mit reiner Schwefelsäure zur Trockne verdampft, muss, unter reichlicher Entwicklung von schwefliger Säure, einen Rückstand liefern, dessen wässerige Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht verändert und beim Erwärmen mit einer mit Salpetersäure versetzten Lösung von molybdänsaurem Ammon nicht gelb gefärbt oder gefällt wird.

Anwendung. Die schweflige Säure hat ein grosses Bestreben durch Sauerstoffaufnahme in Schwefelsäure überzugehen. Sie ist daher eines

unserer kräftigsten Reductionsmittel. Ebenso wirkt das haltbarere schwefeligsaurer Natron bei Säurezusatz. Wir bedienen uns desselben hauptsächlich zur Ueberführung der Arsensäure in arsenige Säure, der Chromsäure in Chromoxyd und des Eisenoxyds in Eisenoxydul. Ausserdem kann das saure schwefeligsaurer Natron zur Scheidung des darin löslichen Arsen-sulfürs von den darin unlöslichen Schwefelverbindungen des Antimons und Zinns dienen.

§. 49.

8. Salpetrigsaures Kali (KO, NO_2).

Bereitung. Man schmelzt in einer eisernen Pfanne 1 Thl. Salpeter, setzt dazu 2 Thle. Blei und rührt beständig mit einem eisernen Stabe um. Schon in dunkler Glühhitze oxydirt sich das Blei grösstentheils und vertheilt sich zu einem gelben Pulver. Um auch den letzten Rest zu oxydiren, steigert man die Hitze bis zum sichtbaren Glühen und erhält es darin eine halbe Stunde. — Die erkaltete Masse laugt man mit kaltem Wasser aus, filtrirt und leitet Kohlensäure in das Filtrat. Hierdurch wird fast alles in Lösung übergegangene Bleioxyd gefällt, den letzten Rest fällt man durch ein wenig Schwefelwasserstoffwasser. Nach dem Abfiltriren dampfe man, zuletzt unter Umrühren, zur Tröckne ein und erhitze — um etwa gebildetes unterschwefligsaures Kali zu zerstören — zum Schmelzen (Aug. Stromeyer). 1 Theil löse in 2 Theilen Wasser auf und neutralisire die Flüssigkeit vorsichtig mit Essigsäure.

Prüfung. Das salpetrigsaure Kali muss bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure Stickoxydgas in reichlicher Menge entwickeln.

Anwendung. Das salpetrigsaure Kali ist ein ausgezeichnetes Mittel zur Erkennung und Abscheidung des Kobalts, in dessen Lösungen es einen Niederschlag von salpetrigsaurem Kobaltoxyd-Kali bewirkt; es dient ferner bei Gegenwart von freier Säure zum Freimachen des Jods in seinen Verbindungen.

§. 50.

9. Zweifach-chromsaures Kali ($\text{KO}, 2\text{CrO}_3$).

Bereitung. Man krystallisirt das im Handel vorkommende Salz um und löst 1 Thl. in 10 Thln. Wasser.

Anwendung. Das chromsaure Kali zersetzt durch doppelte Affinität die meisten löslichen Metalloxydsalze. Die entstehenden Niederschläge der chromsauren Metalloxyde sind grösstentheils sehr schwer löslich und zeigen oft so eigenthümliche Färbungen, dass die Metalle leicht daran zu erkennen sind. Wir bedienen uns des chromsauren Kalis hauptsächlich zur Prüfung auf Blei.

§. 51.

10. Körniges antimonsaures Kali ($\text{KO}, \text{SbO}_5 + 7 \text{aq.}$).

Bereitung. Man trägt in kleinen Antheilen ein Gemenge aus gleichen Theilen gepulvertem Brechweinstein und Salpeter in einen glühenden Tiegel ein. Nachdem die Masse verbrannt ist, wird sie noch $\frac{1}{4}$ Stunde lang mässig geglüht, wobei sie anfangs etwas schäumt, zuletzt aber ruhig schmilzt. Man nimmt nun den Tiegel aus dem Feuer und zieht nach hinlänglichem Erkalten die Masse mit warmem Wasser aus. Sie lässt sich leicht herauspülen und setzt ein schweres weisses Pulver ab, von welchem die Flüssigkeit abgossen wird. Man concentrirt sie durch Abdampfen. Nach 1 bis 2 Tagen setzt sich eine teigartige Masse daraus ab. Behandelt man diese mit ihrem dreifachen Volum kalten Wassers, unter Durcharbeiten mittelst eines Spatels, so verwandelt sie sich in ein feines körniges Pulver, welches mit dem erst erhaltenen vereinigt, etwas ausgewaschen und auf Fliesspapier getrocknet wird. 100 Thle. Brechweinstein liefern etwa 36 Thle. antimonsaures Kali (Brunner).

Prüfung und Anwendung. Das körnige antimonsaure Kali ist in Wasser ganz schwer löslich; es erfordert in der Siedhitze 90, in der Kälte 250 Thle. Die Auflösung wird am besten unmittelbar vor dem Gebrauche bereitet durch andauerndes Schütteln des Salzes mit kaltem Wasser und Abfiltriren des ungelöst gebliebenen Salzantheils. Diese Lösung muss klar und von neutraler Reaction sein; sie darf mit Chlorkalium- sowie mit Chlorammoniumlösung keine Niederschläge geben, mit Chlornatriumlösung aber muss sie einen krystallinischen Niederschlag liefern. Das antimonsaure Kali dient als ein sehr gutes Reagens auf Natron, erfordert aber grosse Vorsicht in der Anwendung, vergl. §. 90.

§. 52.

11. Molybdänsaures Ammon ($\text{NH}_4\text{O}, \text{MoO}_3$) in Salpetersäure gelöst.

Bereitung. Man reibt Molybdänglanz mit etwa seinem gleichen Volumen groben, mit Salzsäure ausgewaschenen Quarzsandes zu mässig feinem Pulver und erhitzt dies, im Kleinen in einer flachen Platinschale, im Grossen in einer Muffel, unter öfterem Umrühren zum gelinden Glühen, bis das Gemenge eine citronengelbe (nach dem Erkalten weisse) Farbe angenommen hat. Den Rückstand zieht man mit wässrigem Ammon aus, verdampft das Filtrat, glüht den Rückstand schwach, bis die Masse gelb oder weiss geworden und digerirt diese dann mit Salpetersäure einige Tage im Wasserbade, um die fast immer im Erz enthaltene Phosphorsäure in den dreibasischen Zustand überzuführen. Nachdem die Salpetersäure verdampft, löst man den Rückstand in 4 Thln. wässrigem Ammon,

filtrirt schnell und giesst die Lösung in 15 Gewichtstheile Salpetersäure von 1,20 specif. Gewicht. — Man lässt die Lösung an einem gelinde warmen Orte mehrere Tage stehen, auf dass etwa vorhandene Phosphorsäure sich als phosphorsaures Molybdänsäure-Ammon abscheidet, giesst die farblose Lösung von dem Niederschlage ab und bewahrt sie zum Gebrauche auf. Bis 40°C. erwärmt scheidet sich aus ihr kein weisser Niederschlag (Molybdänsäure oder saures molybdänsaures Salz) aus, aber bei höherer Temperatur geschieht dies sogleich, wenn man nicht mehr Salpetersäure zusetzt (Eggertz).

Anwendung. Die Phosphorsäure und die Arsensäure bilden mit Molybdänsäure und Ammon eigenthümliche gelbe Verbindungen, welche in der salpetersauren Lösung des molybdänsauren Ammons so gut wie unlöslich sind. Es eignet sich daher letztere sehr gut zur Auffindung jener Säuren, namentlich zur Entdeckung sehr kleiner Mengen von Phosphorsäure in sauren, Eisenoxyd, Thonerde und alkalische Erden enthaltenden Lösungen.

§. 53.

12. Chlorammonium oder Salmiak (NH_4Cl).

Bereitung. Man wähle käuflichen sublimirten weissen Salmiak. Enthält er Eisen, so muss er gereinigt werden. Man setzt zu dem Behufe der siedenden Auflösung etwas Ammonflüssigkeit zu, erhitzt, bis die Flüssigkeit kaum mehr alkalisch reagirt, lässt den entstehenden Niederschlag sich absetzen, filtrirt und bringt zur Krystallisation. Einen Theil des Salzes löst man zum Gebrauche in 8 Thln. Wasser.

Prüfung. Auf einem Platinblech verdampft, muss die Salmiaklösung einen Rückstand hinterlassen, der sich bei weiterem Erhitzen vollständig verflüchtigt. Schwefelammonium darf sie nicht verändern. Ihre Reaction sei neutral.

Anwendung. Der Salmiak findet in der Analyse eine sehr häufige Anwendung. Er dient hauptsächlich dazu, gewisse Oxyde, z. B. Manganoxydul, Magnesia, — oder Salze, z. B. weinsteinsäuren Kalk, in Auflösung zu erhalten, wenn andere Oxyde oder Salze durch Ammon oder ein anderes Reagens niedergeschlagen werden. Diese Anwendung gründet sich auf die Neigung der Ammonsalze, mit anderen Salzen Doppelverbindungen zu bilden. Ferner dient der Salmiak zur Unterscheidung mancher im Uebrigen ähnlicher Niederschläge, z. B. der in Salmiak fast unlöslichen basisch phosphorsauren Ammon-Magnesia von anderen Magnesianiederschlägen. Endlich wendet man ihn an zur Fällung verschiedener in Kali löslicher, in Ammon unlöslicher Körper aus ihren kalischen Lösungen, z. B. der Thonerde, des Chromoxyds. Der Salmiak setzt sich nämlich mit dem Kali um, es bildet sich Chlorkalium, Wasser und Ammon. Der Salmiak findet ferner specielle Anwendung zur Fällung des Platins als Platinsalmiak.

§. 54.

13. Cyankalium (K Cy).

Bereitung. Man erhitzt käufliches, von schwefelsaurem Kali völlig freies Blutlaugensalz unter Umrühren gelinde, bis sein Krystallwasser vollständig ausgetrieben ist, zerreibt es alsdann, mengt 8 Thle. des trocknen Pulvers mit 3 Thln. ganz trocknen kohlensauren Kalis, schmelzt das Gemenge in einem bedeckten hessischen, besser eisernen Tiegel, bis die Masse schwache Rothglühhitze angenommen hat, klar geworden ist, und eine durch Eintauchen eines erwärmten Glasstabes oder Eisenstäbchens herausgenommene Probe vollkommen weiss erscheint. Als dann nimmt man den Tiegel aus dem Feuer, stösst ihn sanft auf, lässt ihn etwas abkühlen, bis alle Gasentwicklung aufgehört hat, und giesst endlich das geschmolzene Cyankalium in ein erwärmtes, hohes, tiegelförmiges Gefäss von blankem Eisen oder Silber, oder auch in einen mässig heissen hessischen Tiegel aus und lässt an einem etwas warmen Orte langsam erkalten. Bei dem Ausgiessen hat man Sorge zu tragen, dass von dem am Boden des Tiegels befindlichen, in fein zertheilter Form ausgeschiedenen Eisen nichts mit ausfliesst. Das erhaltene Cyankalium ist zur Anwendung in der Analyse recht gut geeignet, obgleich es kohlensaures und cyansaures Kali enthält, welches letztere sich beim Auflösen in Wasser in kohlensaures Ammon und kohlensaures Kali verwandelt: $\text{KO}, \text{C}_2\text{NO} + 4\text{HO} = \text{KO}, \text{CO}_2 + \text{NH}_4\text{O}, \text{CO}_2$. Man hebt es in einem gut schliessenden Glase in fester Form auf und löst erst beim Gebrauche einen Theil in etwa 4 Thln. Wasser ohne Erwärmen auf.

Prüfung. Das Cyankalium sei milchweiss, von Eisenkörnern und Kohletheilchen frei und in Wasser klar löslich. Es darf keine Kieselsäure und kein Schwefelkalium enthalten. Seine Lösung muss demnach durch Bleisalze rein weiss gefällt werden und, mit Salzsäure übersättigt *) und abgedampft, einen in Wasser klar löslichen Rückstand liefern.

Anwendung. Das nach der beschriebenen Art bereitete Cyankalium bewirkt in der Lösung der meisten Metalloxydsalze in Wasser unlösliche Niederschläge von Cyanmetallen, Oxyden oder kohlensauren Salzen. Von diesen sind die ersteren in Cyankalium löslich. Sie lassen sich demnach von den Oxyden u. s. w., die sich in Cyankalium nicht lösen, durch einen weiteren Zusatz des Reagens scheiden. Von den Cyanmetallen werden einige, auch bei Anwesenheit freier Blausäure und beim Kochen, stets als Cyankalium-Cyanmetalle gelöst, andere vereinigen sich mit Cyan zu neuen Radicalen und bleiben als solche mit Kalium verbunden in Lösung. Die gewöhnlichsten Verbindungen letzterer Art sind das Ko-

*) Wobei Blausäure entweicht.

baltidecyankalium, das Ferro- und Ferridecyankalium. Sie unterscheiden sich von den Cyandoppelverbindungen der anderen Art besonders dadurch, dass verdünnte Säuren daraus die Cyanmetalle nicht abscheiden. Es lassen sich also durch Cyankalium auch die solche Verbindungen eingehenden Metalle von allen denjenigen unterscheiden, deren Cyanmetalle aus ihrer Lösung in Cyankalium von Säuren gefällt werden. Im Gang der Analyse findet dieses Reagens eine wichtige Anwendung zur Scheidung des Nickels von Kobalt, sowie des Kupfers, dessen Schwefelverbindung es löst, vom Cadmium, dessen Schwefelverbindung es nicht löst.

§. 55.

14. Ferrocyankalium ($2 K, C_6N_3Fe + 3 aq. = 2 K, Cfy + 3 aq.$).

Bereitung. Das gelbe Blutlaugensalz kommt hinlänglich rein im Handel vor. Zum Gebrauche löst man 1 Thl. in 12 Thln. Wasser.

Anwendung. Das Ferrocyan bildet mit den meisten Metallen in Wasser unlösliche, oft sehr eigenthümlich gefärbte Verbindungen. Sie entstehen, wenn Ferrocyankalium mit löslichen Metalloxydsalzen, Chloriden u. s. w. zusammenkommt, indem das Kalium mit den Metallen die Stelle tauscht. Die charakteristischsten Färbungen zeigen das Ferrocyan-
kupfer und das Eisenferrocyanid, daher das Ferrocyankalium besonders als Reagens auf Kupfer- und Eisenoxyd Anwendung findet.

§. 56.

15. Ferridecyankalium ($3 K, C_{12}N_6Fe_2 = 3 K, Cfdy$).

Bereitung. Man leite in eine Auflösung von 1 Thl. gelbem Blutlaugensalz in 10 Thln. Wasser unter häufigem Umrühren Chlorgas und zwar genau so lange, bis die Farbe der Flüssigkeit bei durchfallendem Lichte (am besten Kerzenlichte) schön dunkelroth ist und eine Probe der Flüssigkeit, zu Eisenchloridlösung gesetzt, dieselbe nicht mehr blau fällt, sondern bräunlich färbt. Alsdann dampfe man die Flüssigkeit in einer Schale auf $\frac{1}{4}$ ihres Gewichtes ein und lasse krystallisiren. Die Mutterlauge liefert, eingedampft, noch eine zweite brauchbare Krystallisation. — Sämmtliche erhaltene Krystalle löse man in 3 Thln. Wasser, filtrire wenn nöthig, dampfe rasch auf die Hälfte ein und lasse aufs Neue krystallisiren. Von den erhaltenen prächtig rothen Krystallen löst man, am besten vor jedesmaligem Gebrauche, einige in etwas Wasser auf. Die Lösung darf, wie schon erwähnt, Eisenchloridlösung nicht blau färben oder fällen.

Anwendung. Das Ferridecyankalium zersetzt sich mit Metalloxydlösungen auf dieselbe Art, wie das Ferrocyankalium. Von den Ferrid-

cyanmetallen ist das Eiseneridcyanür durch seine Farbe besonders charakterisirt, daher wir das Ferridecyanalium vorzugsweise als Reagens auf Eisenoxydul gebrauchen.

§. 57.

16. Rhodankalium oder Schwefelcyanalium

(K, C₂NS₂ oder K, CyS₂).

Bereitung. Man bringt in ein verschliessbares eisernes Gefäss eine Mischung von 46 Thln. wasserfreiem gelbem Blutlaugensalz, 17 Thln. kohlensaurem Kali und 32 Thln. Schwefel, erhitzt bei gelindem Feuer zum Schmelzen, erhält bei dieser Temperatur, bis die am Anfang sich stark aufblähende Masse ruhig und klar fliesst, und gibt zu Ende der Operation eine schwache Glühhitze, um das gebildete unterschweflige Kali zu zerstören. Die halb erkaltete, noch weiche Masse nimmt man aus dem Schmelzgefäss, zerstösst sie und kocht sie wiederholt mit Weingeist von 80 bis 90 Proc. aus. Beim Erkalten schießt das Rhodankalium in farblosen Krystallen an. Den Rest erhält man durch Abdestilliren des Weingeistes aus der Mutterlauge. Zum Gebrauche löst man 1 Thl. in 10 Thln. Wasser.

Prüfung und Anwendung. Das Schwefelcyanalium dient zur Entdeckung des Eisenoxyds, dessen Gegenwart es mit grösster Empfindlichkeit und Schärfe anzeigt, so dass es in dieser Hinsicht allen anderen Reagentien vorzuziehen ist. — Seine Lösung muss, mit verdünnter vollkommen reiner Salzsäure versetzt, farblos bleiben.

b. Salze der alkalischen Erden.

§. 58.

1. Chlorbaryum (BaCl + 2 aq.).

Bereitung. a. Aus Schwerspath. — Man zerreiße rohes Schwefelbaryum (durch Glühen von 8 Thln. Schwerspathpulver, 2 Thln. Kohlenpulver und 1 Thl. Colophonium zu erhalten, vergl. §. 36), bringe etwa $\frac{9}{10}$ davon mit der vierfachen Menge Wasser zum Kochen und versetze mit Salzsäure, bis kein Aufbrausen von Schwefelwasserstoff mehr entsteht und die Flüssigkeit schwach sauer reagirt. Alsdann füge man das letzte Zehntel des Schwefelbaryums hinzu, koche noch eine Weile, filtrire und bringe die alkalische Flüssigkeit zur Krystallisation. Die getrockneten Krystalle löse wieder in Wasser auf und bringe neuerdings zur Krystallisation.

b. Aus Witherit. — Man übergiesse 1 Thl. gepulverten Witherit mit 10 Thln. Wasser und füge allmählich rohe Salzsäure zu, bis der Witherit fast gelöst ist. Man trage jetzt noch etwas fein zerriebenen

Witherit ein, erhitze unter öfterem Umrühren, bis die Flüssigkeit nicht mehr oder kaum mehr sauer reagirt, füge etwas Schwefelbaryumlösung zu, so lange dadurch noch ein Niederschlag entsteht, filtrire, verdampfe zur Krystallisation und reinige das erhaltene Salz durch Umkrystallisiren.

Zum Gebrauche löse man 1 Thl. Chlorbaryum in 10 Thln. Wasser.

Prüfung. Das Chlorbaryum darf Pflanzenfarben nicht verändern, seine Lösung darf weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Schwefelammonium gefärbt oder gefällt werden. Reine Schwefelsäure muss daraus alles Feuerbeständige niederschlagen, so dass die abfiltrirte Flüssigkeit, auf Platinblech verdampft, nicht den geringsten Rückstand lässt.

Anwendung. Der Baryt bildet mit manchen Säuren lösliche, mit anderen unlösliche Verbindungen. Es können daher die ersteren Säuren, welche von Chlorbaryum nicht gefällt werden, von den letzteren, in deren Salzlösungen durch Chlorbaryum Niederschläge entstehen, unterschieden werden. Die gefällten Barytniederschläge zeigen zu Säuren ein verschiedenes Verhalten. Indem wir solche auf die Niederschläge einwirken lassen, können wir demnach die Gruppe der fällbaren Säuren wieder in Abtheilungen bringen, gewisse Säuren aber direct erkennen. Das Chlorbaryum ist durch seine Anwendbarkeit zur Unterscheidung der Säuregruppen, wie auch insbesondere zur Entdeckung der Schwefelsäure, eins unserer wichtigsten Reagentien.

§. 59.

2. Salpetersaurer Baryt (BaO, NO_5).

Bereitung. Man behandelt kohlensauren Baryt, sei es Witherit, sei es aus Schwefelbaryumlösung durch kohlensaures Natron gefällt, mit verdünnter chlorfreier Salpetersäure und verfährt im Uebrigen genau so wie bei der Bereitung des Chlorbaryums aus Witherit. Zum Gebrauche löse 1 Thl. in 15 Thln. Wasser.

Prüfung. Die Lösung des salpetersauren Baryts darf durch Silberlösung nicht getrübt werden, im Uebrigen ist die Prüfung wie bei Chlorbaryum vorzunehmen.

Anwendung. Man bedient sich des salpetersauren Baryts statt des Chlorbaryums, wenn man kein Chlormetall in die Flüssigkeit bringen will.

§. 60.

3. Kohlensaurer Baryt (BaO, CO_2).

Bereitung. Löse krystallisirtes Chlorbaryum in Wasser, erhitze zum Kochen und füge so lange eine Lösung von mit etwas kaustischem Am-

mon versetztem kohlensaurem Ammon (oder auch von reinem kohlensaurem Natron) zu, als noch ein Niederschlag entsteht; lasse absitzen, decantire 5- bis 6mal, bringe den Niederschlag auf ein Filter, wasche aus, bis das Waschwasser durch Silberlösung nicht mehr getrübt wird, reibe alsdann den Niederschlag mit Wasser zu einer dicklichen Milch an und hebe diese zum Gebrauche auf. Dass sie vor demselben aufgeschüttelt werden muss, bedarf nicht der Erwähnung.

Prüfung. Aus der salzsauren Lösung des kohlensauren Baryts muss durch reine Schwefelsäure alles Feuerbeständige gefällt werden (vergl. Aetzbaryt, §. 36).

Anwendung. Der kohlensaure Baryt zersetzt manche Metalloxydauflösungen, z. B. die des Eisenoxyds, der Thonerde, vollständig, so zwar, dass sich alles Oxyd als Hydrat und basisches Salz niederschlägt, während andere Metallsalze durch denselben nicht gefällt werden. Er bietet daher ein Mittel, jene von diesen zu scheiden, und ist zur Trennung des Eisenoxyds und der Thonerde von Manganoxydul, Zinkoxyd, Kalk, Magnesia u. s. w. ein ausgezeichnetes Mittel. Man beachte nur, dass die Salze keine schwefelsauren sein dürfen, denn aus solchen werden auch die letzteren Basen durch kohlensauren Baryt gefällt.

§. 61.

4. Schwefelsaurer Kalk (CaO, SO_3 , krystallisirt $\text{CaO}, \text{SO}_3 + 2 \text{aq.}$).

Bereitung. Man digerire und schüttele gepulverten krystallisirten Gyps (Marienglas) längere Zeit mit Wasser, lasse absitzen und bewahre die klare Flüssigkeit zum Gebrauche auf.

Anwendung. Der schwefelsaure Kalk bietet — als ein schwer lösliches Salz — ein bequemes Mittel dar, wenn es sich darum handelt, eine in bestimmter Art verdünnte Lösung eines Kalksalzes oder eines schwefelsauren Salzes anzuwenden. Als verdünnte Kalksalzlösung wendet man ihn an zur Entdeckung der Oxalsäure, als verdünnte Lösung eines schwefelsauren Salzes aber bietet er ein sehr geeignetes Mittel zur Unterscheidung des Baryts, Strontians und Kalkes.

§. 62.

5. Chlorcalcium (CaCl , krystallisirt $\text{CaCl} + 6 \text{aq.}$).

Bereitung. Man verdünne 1 Thl. rohe Salzsäure mit 6 Thln. Wasser, trage Marmor oder Kreide ein, bis ein Theil ungelöst bleibt, füge etwas Kalkhydrat und dann so lange Schwefelwasserstoffwasser zu, bis eine abfiltrirte Probe durch Schwefelammonium nicht mehr verändert wird. Man lasse bei Luftabschluss 12 Stunden in gelinder Wärme stehen, filtrire, neutralisire genau, concentrire durch Abdampfen, lasse kry-

stallisiren. Die Krystalle lasse abtropfen und löse 1 Thl. derselben in 5 Thln. Wasser.

Prüfung. Die Chlorcalciumlösung muss neutral sein, darf von Schwefelammonium nicht gefärbt oder gefällt werden und mit Kali- oder Kalkhydrat vermischt kein Ammoniak entbinden.

Anwendung. Das Chlorcalcium wirkt ähnlich dem Chlorbaryum und findet auch eine analoge Anwendung. Wird nämlich dieses zur Gruppentheilung der unorganischen Säuren gebraucht, so dient jenes zur Gruppenunterscheidung bei den organischen Säuren, indem es einen Theil derselben nicht niederschlägt, einen anderen aber fällt. Wie bei den Barytniederschlägen, so geben auch bei den unlöslichen Kalksalzen die Bedingungen, unter welchen sie niedergeschlagen werden, Mittel zu weiterer Unterscheidung der Säuren an die Hand.

§. 63.

6. Schwefelsaure Magnesia (MgO, SO_3 , krystallisirt $\text{MgO}, \text{SO}_3, \text{HO} + 6 \text{aq.}$).

Bereitung. Man löse käufliches Bittersalz, welches — im Falle es nicht völlig rein sein sollte — umzukrystallisiren ist, in 10 Thln. Wasser auf.

Prüfung. Die schwefelsaure Magnesia muss neutral reagiren. Ihre mit einer genügenden Menge Chlorammonium versetzte Lösung darf durch reines, durch kohlen-saures und durch oxals-aures Ammon, sowie durch Schwefelammonium im Laufe einer halben Stunde nicht getrübt oder gefärbt werden.

Anwendung. Die schwefelsaure Magnesia dient fast ausschliesslich zur Erkennung der Phosphorsäure und Arsensäure, da sie aus den wässrigen Lösungen ihrer Salze bei Gegenwart von Salmiak und Ammon fast unlösliche, in ihrem Verhalten sehr charakteristische Doppelsalze (basisch-phosphorsaure, beziehungsweise basisch-arsensaure Ammon-Magnesia) fällt. Die schwefelsaure Magnesia wird ausserdem zur Prüfung des Schwefelammoniums gebraucht, (s. §. 40).

c. Salze der Oxyde der Schwermetalle.

§. 64.

1. Schwefelsaures Eisenoxydul (FeO, SO_3 , krystallisirt $\text{FeO}, \text{SO}_3, \text{HO} + 6 \text{aq.}$).

Bereitung. Man erwärme eine überschüssige Menge rostfreier Nägel oder Eisendrahtes mit verdünnter Schwefelsäure, bis sich kein Wasserstoffgas mehr entwickelt, filtrire die hinlänglich eingeeengte Lösung, setze

ihr einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu und lasse erkalten. Die erhaltenen Krystalle werden mit Wasser, welchem man sehr wenig Schwefelsäure zusetzt, abgewaschen, alsdann getrocknet und aufbewahrt. Sehr gut lässt sich das schwefelsaure Eisenoxydul auch aus der Lösung bereiten, welche man bei der Entwicklung des Schwefelwasserstoffs durch Behandlung von Schwefeleisen mit verdünnter Schwefelsäure erhält.

Prüfung. Das schwefelsaure Eisenoxydul muss schön blassgrüne Krystalle darstellen. Solche, welche durch Lufteinwirkung mehr oder weniger oxydirt sind und beim Behandeln mit Wasser unter Zurücklassung basisch schwefelsauren Eisenoxyds eine bräunlich gelbe Lösung liefern, sind zu verwerfen. — Die Lösung des Eisenvitriols darf, nach Zusatz von etwas Salzsäure, durch Schwefelwasserstoff nicht schwärzlich gefärbt oder gefällt werden.

Anwendung. Das schwefelsaure Eisenoxydul hat eine grosse Neigung in schwefelsaures Eisenoxyd überzugehen, also Sauerstoff aufzunehmen. Es wirkt daher als ein kräftiges Reductionsmittel. Wir bedienen uns desselben hauptsächlich zur Reduction der Salpetersäure, aus welcher es Stickstoffoxyd abscheidet, indem es ihr 3 Aeq. Sauerstoff entzieht. Da diese Zersetzung von dem Entstehen einer ganz eigenthümlichen, intensiv braunschwarz gefärbten Verbindung des Stickoxyds mit unzersetztem Eisenoxydulsalz begleitet wird, so ist die genannte Reaction zur Entdeckung der Salpetersäure eine besonders charakteristische und empfindliche. Das schwefelsaure Eisenoxydul dient ausserdem zur Entdeckung der Ferridcyanwasserstoffsäure, mit der es eine Art Berlinerblau erzeugt, und zur Ermittlung des Goldes, welches dadurch aus seinen Lösungen metallisch gefällt wird.

§. 65.

2. Eisenchlorid (Fe_2Cl_3).

Bereitung. Man erwärme in einem Kolben eine Mischung von 10 Thln. Wasser und 1 Thl. reiner Salzsäure mit kleinen eisernen Nägeln, bis sich auch bei Ueberschuss letzterer kein Wasserstoffgas mehr entwickelt, filtrire die Lösung in einen anderen Kolben, leite so lange unter öfterem Umschütteln Chlorgas ein, bis eine Probe von Ferridcyankaliumlösung nicht mehr blau gefällt wird, erwärme, bis der Ueberschuss des Chlors entwichen ist, verdünne bis zum 20fachen Gewichte des gelösten Eisens und hebe zum Gebrauche auf.

Prüfung. Die Eisenchloridlösung darf keine überschüssige Säure enthalten, eine verdünnte Probe derselben muss also, beim Umrühren mit einem in Salmiakgeist getauchten Stäbchen, einen beim Umschütteln nicht verschwindenden Niederschlag geben. Ferridcyankalium darf sie nicht blau färben.

Anwendung. Das Eisenchlorid dient zur weiteren Gruppentheilung der durch Chlorcalcium nicht fällbaren organischen Säuren, da es mit benzoësauren und bernsteinsauren Salzen Niederschläge erzeugt, essigsäure und ameisensäure Salze aber nicht fällt. Die neutralen Eisenoxydsalze dieser letzteren Säuren lösen sich mit intensiv rother Farbe in Wasser, es gibt daher das Eisenchlorid auch zu ihrer Erkennung ein brauchbares Mittel ab. — Ueber die Anwendung desselben zur Zerlegung phosphorsaurer alkalischer Erden, wozu es ausserordentlich geeignet ist, vergl. Phosphorsäure im Abschnitt III. Das Eisenchlorid dient endlich zur Entdeckung der Ferrocyanwasserstoffsäure, mit der es Berlinerblau erzeugt.

§. 66.

3. Salpetersaures Silberoxyd (AgO , NO_5).

Das salpetersaure Silberoxyd findet sich sehr rein im Handel. Man löse 1 Thl. des meist geschmolzen vorkommenden Salzes in 20 Thln. Wasser auf.

Prüfung. Aus der Auflösung des salpetersauren Silberoxyds, deren Reaction neutral sein soll, muss durch verdünnte Salzsäure alles Feuerbeständige gefällt werden, so dass die von dem Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit, auf einem Uhrglase verdampft, keinen Rückstand lässt und von Schwefelwasserstoff nicht gefällt oder gefärbt wird.

Anwendung. Das Silberoxyd bildet mit manchen Säuren in Wasser lösliche, mit anderen unlösliche Verbindungen, daher das salpetersaure Silberoxyd, wie das Chlorbaryum, zur Gruppenbestimmung der Säuren gebraucht werden kann.

Von den unlöslichen Silberverbindungen sind die meisten in verdünnter Salpetersäure löslich, das Chlor-, Jod-, Brom-, Cyan-, Ferrocyan-, Ferridecyan- und Schwefelsilber aber werden davon nicht aufgenommen. Es ist daher das salpetersaure Silberoxyd ein treffliches Mittel, die den zuletzt genannten Silberverbindungen entsprechenden Wasserstoffsäuren von allen anderen Säuren zu unterscheiden und zu trennen. — Da viele von den in Wasser unlöslichen Silbersalzen eine eigenthümliche Farbe (chromsaures, arseniksaures Silberoxyd), oder ein besonderes Verhalten zu anderen Reagentien, oder beim Erhitzen (ameisensaures Silberoxyd) zeigen, so ist das salpetersaure Silberoxyd auch zur bestimmten Erkennung einzelner Säuren von grosser Wichtigkeit.

§. 67.

4. Essigsäures Bleioxyd (PbO , $\bar{\text{A}}$, krystallisirt PbO , $\bar{\text{A}}$ + 3 aq.).

Die besseren Sorten des im Handel vorkommenden Bleizuckers sind genügend rein. Zum Gebrauche löse man einen Theil in 10 Thln. Wasser.

Prüfung. Der Bleizucker muss sich in Wasser, dem man einen oder zwei Tropfen Essigsäure zugesetzt hat, klar und zu einer farblosen Flüssigkeit lösen. Schwefelwasserstoff muss daraus alles Feuerbeständige fallen. Vermischt man die Lösung des Bleizuckers mit kohlensaurem Ammon im Ueberschuss und filtrirt, so darf die Lösung nicht bläulich erscheinen (Kupfer).

Anwendung. Das Bleioxyd bildet mit sehr vielen Säuren in Wasser unlösliche, zum Theil eigenthümlich gefärbte oder durch charakteristisches Verhalten ausgezeichnete Verbindungen. Es bewirkt daher das essigsaure Bleioxyd in den Lösungen dieser Säuren oder ihrer Salze Niederschläge und trägt zur Charakterisirung und Ausmittelung mehrerer derselben wesentlich bei. So ist namentlich das chromsaure Bleioxyd durch seine gelbe Farbe, das phosphorsaure Bleioxyd durch sein eigenthümliches Verhalten vor dem Löthrohre, und das äpfelsaure Bleioxyd durch seine Leichtschmelzbarkeit ausgezeichnet.

§. 68.

5. Salpetersaures Quecksilberoxydul ($\text{Hg}_2\text{O}, \text{NO}_3$, krystallisirt $\text{Hg}_2\text{O}, \text{NO}_3 + 2 \text{aq.}$).

Bereitung. Man übergiesst in einer Porzellanschale 1 Thl. reines Quecksilber mit 1 Thl. reiner Salpetersäure von 1,2 specif. Gew., lässt 24 Stunden an einem kühlen Orte stehen, trennt die entstandenen Krystalle von dem ungelösten Quecksilber und der Mutterlauge und löst sie in Wasser, dem man $\frac{1}{16}$ Salpetersäure zugesetzt hat, durch Abreiben in einer Reibschale. Die filtrirte Lösung bewahre in einer Flasche auf, deren Boden mit Quecksilber bedeckt ist.

Prüfung. Die Auflösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls muss mit verdünnter Salzsäure einen starken weissen Niederschlag von Quecksilberchlorür geben. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit soll mit Schwefelwasserstoff keinen oder nur einen geringen schwarzen Niederschlag (Quecksilbersulfid) liefern.

Anwendung. Das salpetersaure Quecksilberoxydul wirkt dem entsprechenden Silbersalze analog. Es schlägt erstens viele Säuren nieder, insbesondere die Wasserstoffsäuren, und es dient zweitens zur Erkennung mehrerer leicht oxydirbarer Körper, z. B. der Ameisensäure, da die Oxydation derselben auf Kosten des Sauerstoffs des Quecksilberoxyduls von der sehr charakteristischen Ausscheidung metallischen Quecksilbers begleitet ist.

§. 69.

6. Quecksilberchlorid (HgCl).

Es kommt im Handel hinlänglich rein vor. Zum Gebrauche löse man 1 Thl. in 16 Thln. Wasser.

Fresenius, qualitative Analyse.

Anwendung. Das Quecksilberchlorid bringt mit verschiedenen Säuren, z. B. mit der Jodwasserstoffsäure, eigenthümlich gefärbte Niederschläge hervor, und kann somit zu ihrer Erkennung benutzt werden. — Wichtig ist seine Anwendung zur Entdeckung des Zinns, wenn solches als Chlorür in Lösung ist. Die kleinste Menge des letzteren veranlasst nämlich beim Zugießen von überschüssigem Quecksilberchlorid eine Ausscheidung von in Wasser unlöslichem Quecksilberchlorür. In ähnlicher Weise dient das Quecksilberchlorid auch zur Entdeckung der Arsenensäure.

§. 70.

7. Schwefelsaures Kupferoxyd (CuO, SO_3 , krystallisirt
 $\text{CuO}, \text{SO}_3, \text{HO} + 4 \text{ aq.}$).

Bereitung. Sehr reinen Kupfervitriol erhält man aus dem in der Retorte bleibenden Rückstande von der Bereitung des schwefligsauren Natrons (§. 48). Man übergießt denselben mit Wasser, erhitzt, filtrirt, erhitzt nach Zusatz einer geringen Menge Salpetersäure einige Zeit zum Sieden, lässt krystallisiren und reinigt das Salz durch Umkrystallisiren. Zum Gebrauche löst man 1 Thl. in 10 Thln. Wasser.

Prüfung. Aus der Kupfervitriollösung soll durch Schwefelwasserstoff alles Fällbare niedergeschlagen werden, so zwar, dass das Filtrat bei Zusatz von Ammon- und Schwefelammonium nicht verändert wird.

Anwendung. Das schwefelsaure Kupferoxyd findet in der qualitativen Analyse zur Fällung der Jodwasserstoffsäure als Kupferjodür Anwendung. Zu diesem Behufe muss die Lösung von 1 Thl. Kupfervitriol mit $2\frac{1}{2}$ Thln. schwefelsaurem Eisenoxydul versetzt werden, sonst scheidet sich die Hälfte des Jods in freiem Zustande aus. Das Eisenoxydul geht dabei in Oxyd über, indem es das Kupferoxyd zu Oxydul reducirt. — Der Kupfervitriol dient ausserdem zur Entdeckung der arsenigen und Arsensäure, sowie der löslichen Ferrocyanverbindungen.

§. 71.

8. Zinnchlorür (SnCl , krystallisirt $\text{SnCl} + 2 \text{ aq.}$).

Bereitung. Man pulvere englisches Zinn durch Raspeln, oder indem man es in einer kleinen Porzellanschale schmelzt, alsdann vom Feuer nimmt und mit einem Pistill bis zum Erstarren reibt. Dieses Pulver koche man in einem Kolben längere Zeit mit concentrirter Salzsäure (wobei stets Sorge zu tragen, dass Zinn im Ueberschuss vorhanden ist), bis sich fast kein Wasserstoffgas mehr entwickelt, verdünne die Lösung mit der vierfachen Menge Wasser, dem etwas Salzsäure zugemischt ist, und filtrire. Die klare Lösung giesst man in ein Glas, in welchem sich kleine

Stücke metallischen Zinns (oder ein Stanniolblatt) befinden, und bewahrt sie darin bei sorgfältigem Verschluss auf. Versäumt man diese Vorsichtsmaassregeln, so wird das Reagens bald unbrauchbar, indem das Chlorür unter Abscheidung weissen Oxychlorürs in Chlorid übergeht.

Prüfung. Das Zinnchlorür muss mit überschüssigem Quecksilberchlorid sogleich eine weisse Fällung von Quecksilberchlorür hervorbringen, mit Schwefelwasserstoff einen dunkelbraunen Niederschlag geben und von Schwefelsäure nicht gefällt oder getrübt werden.

Anwendung. Die Neigung des Zinnchlorürs, Sauerstoff aufzunehmen, also Zinnoxid oder vielmehr, da sich das gebildete Oxyd mit der vorhandenen freien Salzsäure im Entstehungsmoment umsetzt, Zinnchlorid zu bilden, macht es zu einem der kräftigsten Reductionsmittel. Namentlich ist es auch sehr geeignet, Chlorverbindungen ihr Chlor theilweise oder ganz zu entziehen. Wir bedienen uns desselben im Gange der Analyse zur Entdeckung des Goldes, und ferner zur Prüfung auf Quecksilber.

§. 72.

9. Platinchlorid (PtCl_2 , krystallisirt $\text{PtCl}_2 + 10 \text{ aq.}$).

Bereitung. Man übergiesse in einem enghalsigen Kolben durch Kochen mit Salpetersäure gereinigte Platinspäne mit concentrirter Salzsäure und etwas Salpetersäure, erwärme gelinde längere Zeit und setze je zuweilen wieder etwas Salpetersäure zu, bis alles Platin gelöst ist. Die Lösung verdampfe man unter Zusatz von Salzsäure im Wasserbade und löse den dickflüssigen Rückstand in 10 Thln. Wasser.

Prüfung. Das Platinchlorid muss, im Wasserbade verdampft, einen in Weingeist klar löslichen Rückstand liefern.

Anwendung. Das Platinchlorid bildet mit dem Chlorkalium und Chlorammonium, nicht aber mit dem Chlornatrium, sehr schwer lösliche Doppelsalze. Es dient daher zur Erkennung des Ammons und des Kalis und ist für das letztere fast unser bestes Reagens auf nassem Wege.

§. 73.

10. Natrium-Palladiumchlorür (NaCl , PdCl).

Man löse 5 Thle. Palladium in Königswasser (vergl. §. 72), setze 6 Thle. reines Chlornatrium zu, verdampfe im Wasserbade zur Trockne und löse 1 Thl. des zurückbleibenden Doppelsalzes in 12 Thln. Wasser auf. — Die bräunliche Lösung bietet ein treffliches Mittel zur Entdeckung und Abscheidung des Jods.

§. 74.

11. Goldchlorid (AuCl_3).

Bereitung. Man übergiesse in einem Kölbchen fein zerschnittenes Gold, welches sowohl mit Silber als mit Kupfer legirt sein darf, mit

überschüssigem Königswasser und erwärme gelinde, bis sich nichts mehr löst; dann verdünne man die Lösung mit 10 Thln. Wasser. War das Gold mit Kupfer legirt, was man an dem braunrothen Niederschlag erkennt, welchen Ferrocyankalium in einer mit Wasser verdünnten Probe der Lösung hervorbringt, so versetzt man die kupferhaltige Goldsolution mit Eisenvitriollösung im Ueberschuss. Das Gold wird reducirt und scheidet sich als feines braunschwarzes Pulver ab; man wäscht es in einem Kölbchen aus, löst es neuerdings in Königswasser, dampft die Lösung im Wasserbade ab und löst den Rückstand in 30 Thln. Wasser. War das Gold mit Silber legirt, so bleibt dieses bei der Behandlung mit Königswasser als Chlorsilber zurück. Man verdampft alsdann gleich die erste Lösung im Wasserbade und löst den Rückstand zum Gebrauche auf.

Anwendung. Das Goldchlorid hat eine grosse Neigung, sein Chlor abzugeben; es verwandelt daher leicht Chlorüre in Chloride, Oxydule unter Mitwirkung von Wasser in Oxyde. Diese Oxydationen geben sich gewöhnlich durch eine Ausscheidung regulinischen Goldes in Form eines braunschwarzen Pulvers zu erkennen. Im Gange der Analyse dient das Goldchlorid nur zur Erkennung des Zinnoxiduls, in dessen Lösungen es eine purpurrothe Färbung oder Fällung erzeugt.

V. Farbstoffe und indifferente Pflanzensubstanzen.

§. 75.

1. Reagenspapiere:

a. Blaues Lackmuspapier.

Bereitung. Man digerirt einen Theil käuflichen Lackmus mit 6 Theilen Wasser, filtrirt, theilt die intensiv blaue Flüssigkeit in 2 Theile, sättigt in der einen Hälfte das freie Alkali, indem man wiederholt mit einem in sehr verdünnte Schwefelsäure getauchten Glasstabe umrührt, bis die Farbe eben roth erscheint, mischt die noch blaue Hälfte hinzu, giesst alles in eine Schale und zieht Streifen feinen, ungeleimten Papiers durch die Tinctur. Zum Trocknen hängt man die Streifen an Fäden auf. Das Lackmuspapier muss gleichmässig, weder zu hell noch zu dunkel gefärbt sein. Es muss von wässrigen Flüssigkeiten leicht benetzt werden.

Anwendung. Die im Lackmus enthaltenen rothen Farbstoffe erscheinen im käuflichen Lackmus, in dem Wasserauszuge desselben und dem damit gefärbten Papier nur durch die Anwesenheit alkalischer Basen blau. — Kommt eines der blauen Präparate mit freier Säure in Berührung, so verbindet diese sich mit den Basen und in Folge dessen tritt die eigentliche Farbe der Lackmusfarbstoffe, die rothe, hervor. Das Lackmuspapier

bietet daher ein treffliches Mittel zur Entdeckung freier Säuren. Schwache flüchtige Säuren vermögen die die blaue Farbe bedingenden Basen nur vorübergehend zu binden; bei ihrer Verflüchtigung tritt daher die blaue Farbe wieder hervor. Den Uebergang der blauen Farbe in roth bewirken übrigens auch die löslichen neutralen Salze der meisten schweren Metall-oxyde, was wohl zu beachten ist.

β. Geröthetes Lackmuspapier.

Bereitung. Man rührt blaue Lackmustinctur wiederholt mit einem in verdünnte Schwefelsäure getauchten Glasstäbchen um, bis ihre Farbe eben deutlich roth geworden. Mit dieser Tinctur trinkt man sodann Papierstreifen. Sie müssen nach dem Trocknen deutlich roth sein.

Anwendung. Reine Alkalien und alkalische Erden, ebenso die Schwefelverbindungen ihrer Metalle, kohlensaure Alkalien, wie auch die löslichen Salze einiger anderer schwacher Säuren, namentlich der Borsäure, bieten den rothen Lackmusfarbstoffen Basen dar und veranlassen so wieder die Bildung blauer Verbindungen, wie solche im blauen Lackmus enthalten waren; die Lösungen jener bläuen daher das geröthete Lackmuspapier, und es dient dieses somit zur Erkennung der genannten Körper im Allgemeinen. Ammoniak bläut das Lackmuspapier nur vorübergehend, bei dessen Verflüchtigung tritt die rothe Farbe der Lackmusfarbstoffe wieder hervor.

γ. Georginenpapier.

Bereitung. Die violetten Corollenblätter der *Georgina purpurea* kocht man mit Wasser, oder digerirt sie mit Weingeist und trinkt mit der erhaltenen Tinctur Papierstreifen. Man muss die Flüssigkeit gerade so concentrirt wählen, dass das Papier nach dem Trocknen eine schön blauviolette, nicht zu dunkle Farbe hat. Fällt es zu roth aus, so setzt man der Tinctur ein Minimum Ammon zu.

Anwendung. Das Georginenpapier wird von Säuren roth, von Alkalien schön grün gefärbt. Es ist daher zum Gebrauche sehr bequem, indem es sowohl das blaue als das geröthete Lackmuspapier ersetzt. Bei guter Bereitung ist es sowohl auf Säuren als Alkalien äusserst empfindlich. Concentrirte Lösungen ätzender Alkalien färben es gelb, indem sie den Farbstoff zerstören.

δ. Curcumapapier.

Bereitung. Man digerirt und erwärmt einen Theil zerstoßener Curcumawurzel mit 6 Thln. schwachen Weingeistes und trinkt mit der filtrirten Tinctur Streifen von feinem Papier. Das Curcumapapier muss nach dem Trocknen eine schön gelbe Farbe haben und von wässerigen Flüssigkeiten leicht benetzt werden.

Anwendung. Es dient ebenso wie das rothe Lackmuspapier und das Georginenpapier zur Entdeckung freier Alkalien u. s. w., indem durch

dieselben seine gelbe Farbe in eine braune umgewandelt wird. Es ist nicht so empfindlich wie die anderen Reagenspapiere, die Farbenveränderung ist aber sehr charakteristisch und kann bei manchen gefärbten Flüssigkeiten besonders gut wahrgenommen werden, daher das Curcumpapier nicht gut zu entbehren ist. Bei Prüfungen mit demselben ist zu berücksichtigen, dass auch einige Körper, welche nicht zu den oben (beim gerötheten Lackmuspapier) angeführten gehören, z. B. die Borsäure, seine gelbe Farbe (namentlich beim Trocknen) in Roth verwandeln. Zur Entdeckung der letzteren bietet es ein ausgezeichnetes Mittel dar.

Alle Reagenspapiere werden in Streifen zerschnitten und in gut verschlossenen Kästchen oder mit schwarzem Papier umklebten Gläsern aufbewahrt, denn bei dauerndem Lichteinflusse bleichen sie.

2. Indigolösung.

Bereitung. Man trägt in 4 bis 6 Thle. rauchende Schwefelsäure 1 Thl. fein zerriebenen Indigo unter gutem Umrühren langsam und in kleinen Portionen ein. Die Säure färbt sich durch die dem Indigoblau beigemengten Stoffe erst bräunlich, wird aber dann tief blau. Erhebliche Erwärmung ist zu vermeiden, weil dadurch ein Theil des Indigblaues zerstört wird; es ist daher beim Auflösen grösserer Portionen eine Abkühlung des Mischgefässes durch Einstellen in kaltes Wasser rathlich. — Wenn aller Indigo eingetragen ist, bedeckt man das Gefäss, lässt es 48 Stunden lang stehen, giesst seinen Inhalt in die 20fache Menge Wasser, mischt, filtrirt und hebt zum Gebrauche auf.

Anwendung. Indigo wird beim Kochen mit Salpetersäure zersetzt, es bilden sich Oxydationsproducte von gelber Farbe. Er dient daher zur Entdeckung der Salpetersäure. — Nicht minder geeignet ist die Indigolösung zur Entdeckung der Chlorsäure und des freien Chlors.

B. Reagentien auf trockenem Wege.

I. Aufschliessungs- und Zersetzungsmittel.

§. 76.

1. Mischung von kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kali ($\text{NaO}, \text{CO}_2 + \text{KO}, \text{CO}_2$).

Bereitung. Man digerire 10 Thle. gepulverten gereinigten Weinstein mit 10 Thln. Wasser und 1 Thl. Salzsäure unter öfterem Umrühren einige Stunden lang im Wasserbade, bringe die Masse auf einen nur in

der Spitze mit einem kleinen Filter versehenen Trichter, lasse abtropfen, bedecke mit einer mit aufstehenden Rändern versehenen runden Scheibe langsam filtrirenden Papiers und wasche, indem man auf dieses wiederholt kleine Portionen kalten Wassers giesst, aus, bis die ablaufende Flüssigkeit nach Zusatz von Salpetersäure durch Silberlösung nicht mehr getrübt wird. — Den so von Kalk (und Phosphorsäure) befreiten Weinstein trocknet man. — Man stelle sich ferner reinen Salpeter dar, indem man käuflichen in der Hälfte seines Gewichtes Wasser in der Siedhitze löst, die Lösung durch ein in einem erwärmten Porzellantrichter enthaltenes Colatorium in eine Porzellan- oder Steinzeugschale filtrirt und sie bis zum Erkalten mit einem reinen Holz- oder Porzellanspatel fleissig umrührt. Das Krystallmehl bringt man auf einen mit Baumwolle lose verstopften Trichter, lässt abtropfen, drückt fest, ebnet die Oberfläche, bedeckt sie mit einer doppelten Scheibe schlecht filtrirenden Papiers mit aufstehenden Rändern und giesst so lange Wasser in kleinen Portionen und geeigneten Zeitabschnitten auf, bis das abtröpfelnde Waschwasser durch salpetersaures Silberoxyd nicht mehr getrübt wird. — Man entleert alsdann den Inhalt des Trichters in eine Porzellanschale, trocknet ihn darin und zerreibt die Masse zu feinem Pulver.

Man menge jetzt 2 Thle. des reinen Weinsteines mit 1 Thl. des reinen Salpeters, trage das völlig trockne Gemenge portionenweise in einen blankgeschauerten, zum gelinden Glühen erhitzten gusseisernen Topf und erhitze denselben nach geschehener Verpuffung stark, bis eine herausgenommene Probe mit Wasser eine ganz farblose Lösung liefert. — Die verkohlte Masse zerreihe mit Wasser, filtrire, wasche etwas aus und verdampfe die Lösung in einer Porzellan-, besser Silberschale, bis sie sich mit einer bleibenden Salzhaute bedeckt. Man lässt jetzt unter beständigem Umrühren abkühlen, bringt die Krystalle des kohlensauren Kalis auf einen Trichter, lässt gut abtropfen, wäscht ein wenig aus, bringt die Krystalle in einer Silber- oder Porzellanschale zur staubigen Trockne und hebt sie in einem wohlverschlossenen Gefässe auf. — Die Mutterlauge liefert, verdampft, ein Spuren von Thonerde und Kieselsäure enthaltendes, zu sehr vielen Zwecken ganz brauchbares Präparat.

Von dem erhaltenen reinen kohlensauren Kali mische 13 Thle. genau mit 10 Thln. reinem, wasserfreiem kohlensaurem Natron und bewahre das Gemenge in gut verschlossenem Glase auf. — Direct lässt sich die fragliche Mischung bereiten, indem man 20 Thle. reinen Weinstein mit 9 Thln. reinem salpetersauren Natron verpufft und die wie oben gewonnene Lauge zur Trockne verdampft, — oder auch indem man reines weinsteinsaures Natron-Kali glüht, die kohlige Masse mit Wasser auszieht und die wasserhelle Lösung zur Trockne verdampft. — Die Prüfung des Salzes ist wie die des kohlensauren Natrons (§. 46) vorzunehmen. — Etwa vorhandenes Cyankalium entdeckt man durch Zusatz von etwas Eisenoxyduloxydlösung, dann von Salzsäure im Ueberschuss, an der blaugrünen Färbung und dem blauen Niederschlag, welcher sich nach längerem Stehen absetzt.

Anwendung. Wird Kieselsäure oder eine kieselsaure Verbindung mit etwa 4 Thln., also mit einem Ueberschuss, von kohlensaurem Kali oder Natron geschmolzen, so bildet sich, indem Kohlensäure unter Aufbrausen entweicht, kieselsaures Alkali, welches als eine in Wasser lösliche Verbindung von etwa ausgeschiedenen Metalloxyden getrennt werden kann, und aus dem Salzsäure die Kieselsäure als Hydrat abscheidet. — Schmelzt man ein fixes kohlensaures Alkali mit schwefelsaurem Baryt, Strontian oder Kalk zusammen, so entstehen kohlensaure alkalische Erden und schwefelsaures Alkali, in welchen Verbindungen jetzt sowohl die Base als die Säure der früher unlöslichen Salze mit Leichtigkeit erkannt werden kann. — Wir bedienen uns jedoch zum Aufschliessen der unlöslichen kieselsauren und schwefelsauren Verbindungen weder des kohlen-sauren Kalis noch des kohlen-sauren Natrons, sondern obengedachter Mischung beider, weil diese einen weit niedrigeren Schmelzpunkt als ihre beiden Bestandtheile hat und so ein Aufschliessen der erwähnten Verbindungen über der Berzelius'schen Lampe oder der einfachen Gaslampe leicht möglich macht. Das Aufschliessen mit den kohlen-sauren Alkalien wird, wenn keine reducirbaren Metalloxyde zugegen sind, stets im Platintiegel vorgenommen.

§. 77.

2. Barythydrat (Ba O, HO).

Bereitung. Man erhitzt die nach §. 36 erhaltenen Barytkrystalle in einer Silber- oder Platinschale bei gelinder Hitze, bis alles Krystallwasser ausgetrieben ist, zerreibt die zurückbleibende weisse Masse und hebt sie zum Gebrauche in einem wohl verschlossenen Glase auf.

Anwendung. Das Barythydrat schmilzt in gelinder Rothglühhitze, ohne sein Wasser zu verlieren. — Schmelzt man nun durch Säuren unzersetzbar kieselsaure Verbindungen mit etwa ihrem vierfachen Gewichte Barythydrat zusammen, so bilden sich durch Säuren zersetzbar basisch kieselsaure Verbindungen. Behandelt man daher die geschmolzene Masse mit Wasser und Salzsäure, verdampft die Lösung zur Trockne und digerirt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure, so bleibt die Kieselsäure zurück, die Oxyde kommen als Chlormetalle in Lösung. — Man bedient sich des Barythydrats zum Aufschliessen, wenn man kieselsaure Verbindungen auf Alkalien prüfen will. — Es verdient dem zu gleichem Behufe anwendbaren kohlen-sauren oder salpetersauren Baryt vorgezogen zu werden, weil dabei nicht wie bei jenem eine sehr hohe Temperatur erfordert, noch wie bei diesem durch in der Masse sich entwickelndes Gas ein Spritzen veranlasst wird. — Das Aufschliessen mit Barythydrat geschieht in Silber- oder Platintiegeln.

§. 78.

3. Fluorcalcium (CaFl).

Man wähle möglichst reinen, namentlich von Alkalien freien Flussspath, pulvere ihn fein und hebe ihn zum Gebrauche auf.

Anwendung. Das Fluorcalcium dient bei gleichzeitiger Anwendung von Schwefelsäure zur Zerlegung von in Säuren unlöslichen Silicaten und zwar hauptsächlich zur Nachweisung der darin enthaltenen Alkalien. Vergl. Kieselsäure im dritten Abschnitte.

§. 79.

4. Salpetersaures Natron (NaO, NO_3).

Bereitung. Man neutralisire reine Salpetersäure mit reinem kohlensaurem Natron genau und verdampfe zur Krystallisation. Die erhaltenen Krystalle trockne scharf und hebe sie zerrieben auf.

Prüfung. Eine Lösung des salpetersauren Natrons darf weder durch Silber- noch durch Barytlösung getrübt, noch durch kohlensaures Natron gefällt werden.

Anwendung. Das salpetersaure Natron dient, indem es beim Erhitzen mit verbrennlichen Substanzen Sauerstoff an dieselben abgibt, als ein sehr kräftiges Oxydationsmittel. Wir bedienen uns desselben hauptsächlich zur Ueberführung mehrerer Schwefelmetalle, besonders des Schwefelzinns, Schwefelantimons und Schwefelarsens, in Oxyde und Säuren; — ferner zur schnellen und vollständigen Verbrennung organischer Körper. Zur Erreichung des letzteren Zweckes verdient das durch Sättigung von Salpetersäure mit kohlensaurem Ammon zu erhaltende salpetersaure Ammon zuweilen den Vorzug.

§. 80.

5. Saures schwefelsaures Kali ($\text{KO}, \text{HO}, 2\text{SO}_3$).

Bereitung. Man rührt 87 Thle. neutrales schwefelsaures Kali (§. 42) in einer Platinschale oder einem grösseren Platintiegel mit 49 Thln. reiner concentrirter Schwefelsäure zusammen, erhitzt zum gelinden Glühen, bis die Masse gleichförmig und wasserhell fliesst, giesst sie sodann in eine in kaltem Wasser stehende Platinschale, einen Porzellanscherben oder dergl. aus, zerschlägt sie und bewahrt sie zum Gebrauche auf.

Prüfung. Das saure schwefelsaure Kali muss sich in Wasser leicht und vollständig zu einer stark sauer reagirenden Flüssigkeit lösen, welche durch Schwefelwasserstoff, wie durch Ammon und Schwefelammonium nicht getrübt oder gefällt werden darf.

Anwendung. Das saure schwefelsaure Kali löst und zersetzt in Schmelzhitze viele Körper, welche sich auf nassem Wege durch Säuren nur schwierig und unvollständig lösen und zersetzen lassen, so gegläuhte

Thonerde, Titansäure, Chromeisenstein etc. und dient uns daher häufig um die Auflösung beziehungsweise Zersetzung solcher Körper zu bewirken. Das Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali ist in Platingefäßen vorzunehmen.

II. Löthrohrreagentien.

§. 81.

1. Kohlensaures Natron (NaO, CO_2).

Bereitung. Siehe oben §. 46.

Anwendung. Das kohlensaure Natron dient uns erstens zur Begünstigung der Reduction oxydirter Körper durch die innere Löthrohrflamme. Indem dasselbe schmilzt, bringt es die Oxyde mit der Kohlenunterlage in innigste Berührung und gestattet der Löthrohrflamme mit allen Theilen der Probe zusammenzutreffen. Durch seine Materie, durch Umsetzung seiner Bestandtheile wirkt es hierbei mit (nach R. Wagner in Folge der Bildung von Cyannatrium). War die Probe sehr gering, so befindet sich das reducirte Metall oft in den Poren der Kohle. Man gräbt alsdann die um das Grübchen befindlichen Theile mit einem Messer heraus, zerreibt Alles in einem Mörscherchen und schlämmt die Kohle von den Metalltheilen ab, welche nun, je nach ihrer Natur, als Pulver oder als ausgeplattete Flitterchen sichtbar werden.

Das kohlensaure Natron wirkt zweitens als Auflösungsmittel. Zur Prüfung, ob Körper darin löslich sind, bedient man sich am liebsten des Platindrahts als Unterlage. Von den Basen lösen sich nur wenige in schmelzendem kohlensaurem Natron, die Säuren hingegen werden leicht gelöst. — Das kohlensaure Natron dient ferner als Zersetzungs- und Aufschliessungsmittel, und zwar vorzüglich für unlösliche schwefelsaure Salze, mit welchen es die Säure tauscht, wobei in der inneren Flamme gleichzeitig eine Reduction des gebildeten schwefelsauren Natrons zu Schwefelnatrium stattfindet; für Schwefelarsen, mit dem es sich beim Zusammenschmelzen zu Schwefelarsen-Schwefelnatrium und arsenig- oder arsensaurem Natron umsetzt und dasselbe also in eine Form bringt, in der es durch Wasserstoff reducierbar ist. — Zur Entdeckung des Mangans ist endlich das kohlensaure Natron das empfindlichste Reagens auf trockenem Wege, indem es, mit einer Mangan enthaltenden Substanz in der äusseren Flamme zusammengeschmolzen, in Folge der Entstehung mangansauren Natrons eine grüne, unklare Perle liefert.

§. 82.

2. Cyankalium (KCy).

Seine Bereitung und Prüfung siehe oben §. 54.

Anwendung. Das Cyankalium ist auf trockenem Wege ein so starkes Reductionsmittel, dass es in seiner Wirkung fast alle übrigen übertrifft,

und zwar scheidet es nicht nur aus den meisten Sauerstoffverbindungen, sondern auch aus vielen Schwefelverbindungen die Metalle ab, indem sich im ersteren Falle durch Sauerstoffaufnahme cyansaures Kali, im letzteren durch Aufnahme von Schwefel Schwefelcyankalium bildet. Es lassen sich durch dieses Reagens aus Körpern, wie Antimonoxyd, Schwefelantimon, Eisenoxyd u. s. w., auf die leichteste Weise (gewöhnlich schon im Porzellantiegel über der Weingeistlampe) regulinische Metalle darstellen. Ihre Abscheidung wird durch die Leichtflüssigkeit des Cyankaliums sehr begünstigt. In der Analyse ist es uns von ganz besonderer Wichtigkeit zur Reduction von Zinnoxid, von Antimonsäure und namentlich von Schwefelarsen; das Nähere siehe im Abschnitte III. — Als Löthrohrreagens ist das Cyankalium ebenfalls sehr wichtig. Seine Wirkung ist höchst energisch. Körper, wie Zinnoxid, welche, um mit Soda reducirt zu werden, schon einer guten Flamme bedürfen, reduciren sich mit Cyankalium mit grösster Leichtigkeit. Man wendet bei Löthrohrversuchen immer ein Gemenge von gleichen Theilen kohlensaurem Natron und Cyankalium an, da das Cyankalium allein zu leicht schmilzt. Dieses Gemenge hat ausser dem Vorzug einer kräftigeren Wirkung vor dem kohlensauren Natron noch den voraus, dass es sich äusserst leicht in die Kohle zieht, so dass die Metallkügelchen in grösster Reinheit sichtbar werden.

§. 83.

3. Doppelt-borsaures Natron (Borax) ($\text{NaO}, 2\text{BO}_3$, kryst. + 10 aq.).

Man prüfe käuflichen Borax, ob seine Lösung durch kohlensaures Natron gefällt wird, oder ob in derselben nach Zusatz von Salpetersäure durch Baryt- oder Silberlösung Niederschläge entstehen. Bewirken die angegebenen Reagentien keine Veränderung, so ist der Borax rein, entsteht durch eins oder das andere eine Trübung oder Fällung, so muss er umkrystallisirt werden. Den reinen krystallisirten Borax erhitzt man in einem Platintiegel gelinde, bis er sich nicht mehr weiter aufbläht, zerreiße den entwässerten Borax und hebe ihn zum Gebrauch auf.

Anwendung. Die Borsäure zeigt, wenn sie schmelzend mit Oxyden in Berührung kommt, eine grosse Verwandtschaft zu denselben. Sie verbindet sich daher erstens direct mit Oxyden, zweitens treibt sie minder starke Säuren aus ihren Salzen aus, und drittens disponirt sie Metalle, Schwefel- und Haloidverbindungen bei Mitwirkung der äusseren Löthrohrflamme zur Oxydation, um sich mit den Oxyden verbinden zu können. — Die gebildeten borsäuren Oxyde schmelzen meistens schon an und für sich, sie schmelzen aber weit leichter mit borsaurem Natron zusammen, indem dasselbe entweder nur als Flussmittel oder durch Bildung von Doppelsalzen wirkt. — Im sauren borsäuren Natron haben wir erstlich freie Borsäure, zweitens borsaures Natron, wir haben demnach darin beide Bedingungen vereinigt, wodurch, wie angeführt, Oxyde, Sulphurete

Metalle u. s. w. zur Auflösung und Schmelzung gebracht werden, und es ist daher der Borax für uns als Löthrohrreagens von grösster Wichtigkeit. Als Unterlage wählt man bei seinem Gebrauche meistens Platindraht, macht zu dem Ende das Ohr desselben feucht oder glühend, taucht es in das Boraxpulver und bringt in die äussere Flamme, wodurch man eine farblose Perle erhält. An diese befestigt man nun, indem man sie noch heiss, oder indem man sie befeuchtet mit der Probe in Berührung bringt, ein wenig derselben, setzt nunmehr der Gas- oder Löthrohrflamme aus und beobachtet die Erscheinungen. Folgende Punkte sind dabei besonders ins Auge zu fassen: erstens, ob sich der Körper zur klaren Perle löst oder nicht, und ob eine klare Perle beim Erkalten ihre Durchsichtigkeit behält oder nicht; — zweitens, ob eine solche Perle eine bestimmte Farbe zeigt, was in vielen Fällen, z. B. beim Kobalt, zur augenblicklichen, sicheren Erkennung führt, — und drittens, ob die Perlen in äusserer und innerer Flamme gleiches oder verschiedenes Verhalten zeigen. Erscheinungen letzterer Art sind von dem Uebergange höherer Oxydationsstufen in niederere oder auch in Metall abhängig und für einzelne Körper besonders bezeichnend.

§. 84.

4. Phosphorsaures Natron-Ammon (Phosphorsalz) (PO_5 , NaO , NH_4O , HO , krystallisirt + 8 aq.).

Bereitung. a. Man erhitzt 6 Thle. phosphorsaures Natron und 1 Thl. reinen Salmiak mit 2 Thln. Wasser zum Sieden und lässt erkalten. Die Krystalle des Doppelsalzes, welche man dadurch erhält, reinigt man, unter Zufügung von etwas Ammonflüssigkeit, durch Umkrystallisiren von dem ihnen anhängenden Chlornatrium. Man trocknet sie alsdann und bewahrt sie zerrieben auf.

b. Man versetzt von zwei gleichen Theilen reiner gewöhnlicher Phosphorsäure den einen mit Natronlauge, den andern mit wässrigem Ammon, bis beide Flüssigkeiten sehr deutlich alkalisch reagiren, mischt sie zusammen und bringt zur Krystallisation.

Prüfung. Das Phosphorsalz löst sich in Wasser zu einer schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit. Der darin durch salpetersaures Silberoxyd entstehende gelbe Niederschlag muss sich in Salpetersäure klar lösen. Am Platindraht geschmolzen muss das Phosphorsalz eine klare und farblose Perle liefern.

Anwendung. Wird phosphorsaures Natron-Ammon erhitzt, so entweicht zuerst das Krystallwasser und das Ammon, es bleibt saures pyrophosphorsaures Natron (PO_5 , NaO , HO), bei stärkerem Erhitzen entweicht auch das letzte Aequivalent Wasser, und es bleibt leicht schmelzbares metaphosphorsaures Natron (PO_5 , NaO). Die Wirkung des Phosphorsalzes

ist der des sauren borsauren Natrons ganz analog. Da jedoch die Erfahrung lehrt, dass die Gläser, welche es mit vielen Körpern bildet, schöner und deutlicher gefärbt sind als die des Boraxes, so wird es diesem in vielen Fällen als Auflösungs- und Flussmittel vorgezogen. — Bei Anwendung des Phosphorsalzes bedient man sich ebenfalls des Platindrahtes als Unterlage, wobei zu berücksichtigen, dass man das Oehr desselben klein und schmal machen muss, widrigenfalls die Perle nicht daran haftet. Man verfährt im Uebrigen, wie beim Borax angegeben ist.

§. 85.

5. Salpetersaures Kobaltoxydul (CoO , NO_5 , krystallisirt + 5 aq.).

Bereitung. Man schmelzt in einem hessischen Tiegel 3 Thle. saures schwefelsaures Kali und trägt in kleinen Portionen 1 Thl. fein gepulvertes gut geröstetes Kobalterz (möglichst reinen Zaffer) ein. Die Masse verdickt sich und wird teigartig; man erhitzt sie dann stärker, bis sie wieder flüssiger wird, und setzt das Erhitzen so lange fort, bis alle überschüssige Schwefelsäure verdampft ist, und die Masse daher keine weissen Nebel mehr ausstösst. Man nimmt sie jetzt mittelst eines eisernen Löffels oder Spatels heraus, pulvert sie nach dem Erkalten, kocht sie mit Wasser, bis das Ungelöste zu einer weichen Masse zerfallen ist, und filtrirt die rosenrothe, von Arsen, Nickel, und meist auch von Eisen freie Lösung ab. Man versetze dieselbe mit einer kleinen Menge kohlen-sauren Natrons, so dass ein wenig kohlen-saures Kobaltoxydul niederfällt, koche und filtrire. Die nun eisenfreie Lösung fälle man kochend mit kohlen-saurem Natron, wasche den Niederschlag gut aus und bringe ihn noch feucht mit überschüssiger Oxalsäure zusammen. Das rosenrothe oxals-aure Kobaltoxydul wasche gut aus, trockne es und glühe es in einem Glasrohr im Wasserstoffstrom. Es zerfällt hierbei in Kohlensäure, welche entweicht, und metallisches Kobalt. Letzteres wäscht man erst mit essig-säurehaltigem, dann mit reinem Wasser aus, löst in verdünnter Salpeter-säure, behandelt — sofern nöthig — mit Schwefelwasserstoff, filtrirt von etwa gefälltem Schwefelkupfer etc. ab, verdampft die Lösung im Wasser-bade zur Trockne und löst 1 Thl. des Rückstandes in 10 Thln. Wasser.

Prüfung. Die Kobaltlösung muss frei von fremden Metallen und namentlich auch von alkalischen Salzen sein; fällt man sie mit Schwefel-ammonium, so darf das Filtrat — auf Platin verdampft — keinen fixen Rückstand lassen.

Anwendung. Das Kobaltoxydul geht beim Glühen mit einigen unschmelzbaren Körpern eigenthümlich gefärbte Verbindungen ein und kann daher zu ihrer Erkennung dienen. Die Körper, welche dadurch entdeckt werden können, sind namentlich Zinkoxyd und Thonerde (siehe Abschnitt III).

Dritter Abschnitt.

Verhalten der Körper zu Reagentien.

§. 86.

Die qualitative Analyse beruht, wie oben erwähnt worden, im Allgemeinen darauf, dass man Versuche macht, die unbekannten Bestandtheile eines Körpers in neue, ihrem Verhalten und ihren Eigenschaften nach bekannte Formen überzuführen, um aus diesen alsdann auf die Bestandtheile schliessen zu können. — Mit solchen Versuchen verhält es sich wie überhaupt mit allen Fragen; sie sind um so besser, je gewisser sie zu einem bestimmten Resultate, gleichgültig ob dasselbe positiver oder negativer Natur ist, führen müssen. Wie uns aber eine Frage nicht klüger macht, wenn wir die Sprache, in der uns die Gegenrede wird, nicht verstehen, so kann uns auch ein Versuch nichts nützen, wenn wir die Ausdrucksweise nicht kennen, in welcher die Beantwortung erfolgt, wenn wir also nicht wissen, welcher Schluss daraus zu ziehen ist, im Falle ein Reagens einen Körper unverändert lässt, oder im Falle es beim Zusammentreffen mit demselben einen Niederschlag, eine Färbung oder eine sonstige Erscheinung hervorruft.

Bevor daher zur Analyse selbst geschritten werden kann, ist es unerlässliche Bedingung, dass man die Formen und Verbindungen der Körper, welche dann als bekannt angenommen werden sollen, auch wirklich völlig kenne. Eine solche völlige Bekanntschaft beruht aber erstens auf einem Wissen und Verstehen der Bedingungen, die zum Entstehen der neuen Verbindungen, überhaupt zum Eintreten der verschiedenen Reactionen nothwendig sind, und zweitens auf einer sinnlichen Einprägung der Farbe, Form, überhaupt der Eigenschaften, welche die neuen Verbindungen charakterisiren. Es ist daher dieser Abschnitt nicht bloss durchzustudiren, sondern vor Allem auch durchzuexperimentiren.

Um das Verhalten der Körper zu Reagentien kennen zu lehren, werden häufig die Körper einzeln nach einander vorgeführt und ihre charakteristischen Reactionen angegeben. Zweckmässiger für den Anfänger dürfte aber die folgende Darstellung erscheinen, welche diejenigen Körper, die in vieler Beziehung Analogieen zeigen, in Gruppen zusammenfasst und so durch ein Gegenüberstellen der Aehnlichkeiten und Verschiedenheiten die letzteren so viel wie möglich ins Licht setzt.

A. Verhalten der Metalloxyde und ihrer Radicale.

§. 87.

Der speciellen Betrachtung der einzelnen Metalloxyde schicke ich eine Uebersicht aller voraus. Wir ersehen aus derselben, welche Oxyde

in jede Gruppe gehören; warum sie hineingehören, wird aus der speciel-
len Betrachtung der Gruppen hervorgehen.

Erste Gruppe.

Kali, Natron, Ammon, (Cäsiumoxyd, Rubidiumoxyd, Lithion).

Zweite Gruppe.

Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia.

Dritte Gruppe.

Thonerde, Chromoxyd, (Beryll-, Thor-, Zirkon-, Ytter-Erde,
Terbiumoxyd, Erbiumoxyd, Oxyde des Cers, Lanthans, Didyms,
Titans, Tantals, Niobs).

Vierte Gruppe.

Oxyde des Zinks, Mangans, Nickels, Kobalts, Eisens, (Urans,
Thalliums, Indiums, Vanadins).

Fünfte Gruppe.

Oxyde des Silbers, Quecksilbers, Bleies, Wismuths, Kupfers,
Cadmiums, (Palladiums, Rhodiums, Osmiums, Rutheniums).

Sechste Gruppe.

Oxyde und Säuren des Goldes, Platins, Zinns, Antimons, Ar-
sens, (Iridiums, Molybdäns, Tellurs, Wolframs, Selens).

Von diesen Metalloxyden kommen nur die gesperrt gedruckten in
grösserer Menge und weiterer Verbreitung in der uns bekannten Schicht
des Erdkörpers vor, — nur sie spielen daher eine wichtigere Rolle in
der Chemie selbst, sowie in den Künsten und Gewerben, in der Land-
wirthschaft, der Pharmacie etc., — nur sie sollen daher im Folgenden
ausführlich behandelt werden. Die übrigen sind in kürzerer Weise be-
sprochen, und die betreffenden Abschnitte, welche beim ersten Studium
der qualitativen Analyse überschlagen werden können, in kleinerer Schrift
gedruckt. Das Verhalten der Metalle selbst habe ich nur bei den Kör-
pern angeführt, welche im metallischen Zustande bei analytischen Arbeiten
häufiger vorkommen.

§. 88.

Erste Gruppe.

Häufiger vorkommende Glieder: Kali, Natron, Ammon.

Seltener vorkommende Glieder: Cäsiumoxyd, Rubidiumoxyd,
Lithion.

Eigenschaften der Gruppe. Die Alkalien sind im reinen (kaustischen)
Zustande, als Schwefelverbindungen, als kohlen saure und phosphorsaure
Salze in Wasser löslich (die betreffenden Lithionsalze freilich schwer lös-
lich). Es schlagen sich daher die Alkalien weder im reinen, noch im koh-
len sauren oder phosphorsauren Zustande gegenseitig nieder (was jedoch
bei Lithion stärkere Verdünnung der Lösung voraussetzt), noch werden
sie durch Schwefelwasserstoff unter irgend einer Bedingung gefällt. —
Die Lösungen der reinen Alkalien sowohl als die ihrer Schwefelverbin-

dungen und kohlensauen Salze bläuen geröthetes Lackmuspapier und bräunen Curcumapapier im höchsten Grade.

Besondere Reactionen der häufiger vorkommenden Glieder.

§. 89.

a. Kali (KO).

1. Das Kali, sein Hydrat und seine Salze sind in schwacher Glühhitze nicht flüchtig. Das Kali und sein Hydrat zerfließen an der Luft. Die entstehenden öartigen Flüssigkeiten ziehen rasch Kohlensäure aus der Luft an, erhärten aber dabei nicht.

2. Die Kalisalze lösen sich fast alle leicht in Wasser. Sie sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist. Die neutralen Kalisalze mit starken Säuren verändern Pflanzenfarben nicht. Kohlensaures Kali krystallisiert (in Verbindung mit 2 Aeq. Wasser) schwierig, zerfließt an der Luft. Schwefelsaures Kali enthält kein Wasser, verändert sich an der Luft nicht.

3. *Platinchlorid* erzeugt in den neutralen und sauren Lösungen der Kalisalze einen gelben, krystallinischen, schweren Niederschlag von Kaliumplatinchlorid (KCl , $PtCl_2$), und zwar in concentrirten Lösungen sogleich, in verdünnten nach einiger, oft erst nach längerer Zeit. Sehr verdünnte Lösungen werden gar nicht gefällt. — Der Niederschlag besteht aus unter dem Mikroskop erkennbaren Oktaëdern. Alkalische Lösungen sind vor Zusatz des Platinchlorids mit Salzsäure anzusäuern. In Wasser ist der Niederschlag schwer löslich, freie Säuren erhöhen seine Löslichkeit nicht erheblich, Alkohol löst ihn nicht. Es zeigt daher das Platinchlorid Kalisalze mit ganz besonderer Schärfe an, wenn dieselben in Weingeist gelöst sind. Am empfindlichsten ist die Reaction, wenn man die wässrige Lösung des Kalisalzes mit Platinchlorid im Wasserbade bis fast zur Trockne verdampft und den Rückstand alsdann mit wenig Wasser (besser noch mit Weingeist, wenn keine darin unlöslichen sonstigen Substanzen vorhanden sind) übergießt, wobei das Kaliumplatinchlorid ungelöst zurückbleibt. Man hüte sich vor der Verwechselung desselben mit Ammoniumplatinchlorid (§. 91. 4).

4. *Weinsteinsäure* erzeugt in neutralen oder alkalischen Auflösungen der Kalisalze (in welchem letzteren Falle das Reagens bis zur stark sauren Reaction zuzusetzen ist) einen weissen, sich schnell zu Boden setzenden körnig krystallinischen Niederschlag von saurem weinsteinsaurem Kali (KO , HO , $C_8H_4O_{10}$), und zwar in concentrirten Lösungen sogleich, in verdünnten oft erst nach längerer Zeit. Sehr verdünnte Lösungen werden gar nicht gefällt. Heftiges Umschütteln oder Umrühren der Flüssigkeit befördert das Entstehen des Niederschlages bedeutend, freie Alkalien und freie Mineralsäuren lösen denselben auf, in kaltem Wasser ist er schwer löslich, ziemlich leicht löslich in heissem. Will man saure Lösungen mit Weinsteinsäure auf Kali prüfen, so muss die freie Säure

erst, wenn thunlich, durch Abdampfen und Glühen verjagt, oder aber durch Zusatz von reinem oder kohlensaurem Natron neutralisirt werden.

Mit noch besserem Erfolge als die freie Weinsteinsäure wendet man das saure weinsteinsäure Natron an. Die Reaction tritt mit denselben Erscheinungen ein, ist aber empfindlicher, weil bei ihr das Natronsalz der mit dem Kali verbunden gewesenen Säure entsteht, während bei Anwendung der freien Weinsteinsäure das Hydrat jener Säure auftritt, welches die Fähigkeit des vorhandenen Wassers, saures weinsteinsaures Kali zu lösen, erhöht und so der Ausscheidung des letzteren entgegenwirkt ($\text{K O, N O}_5 + \text{Na O, H O. C}_8 \text{H}_4 \text{O}_{10} = \text{K O, H O. C}_8 \text{H}_4 \text{O}_{10} + \text{Na O, N O}_5$).

5. Bringt man ein in starker Glühhitze flüchtiges Kalisalz am Oehr eines feinen Platindrahtes in den Schmelzraum der Flamme der Bunsen'schen Gaslampe (Seite 29), so verflüchtigt sich dasselbe und färbt den über der Probe befindlichen Theil der Flamme blaviolett. Chlorkalium und salpetersaures Kali verflüchtigen sich rasch, kohlensaures und schwefelsaures Kali langsamer, phosphorsaures Kali noch langsamer, aber alle zeigen, wenn auch in abnehmendem Grade, die Reaction deutlich. Will man die Reaction gleichmässiger, d. h. unabhängig von der zufällig anwesenden Säure haben, so befeuchte man die Probe mit Schwefelsäure, trockne sie am Rand der Flamme und bringe sie dann in dieselbe. — Bei kiesel-sauren Salzen und anderen schwerflüchtigen Verbindungen schmelzt man, um die Reaction sicher hervorzurufen, die Probe mit reinem Gyps zusammen. Es entsteht kiesel-saurer Kalk und schwefelsaures Kali, welches die Färbung der Flamme hervorbringt. Decrepitirende Salze glüht man im Platinlöffel, bevor man sie am Platindraht befestigt. — Anstatt in die Flamme der Bunsen'schen Gaslampe kann man die Probe auch vor die Spitze der inneren Löhthrohrflamme bringen, wie man sie mittelst einer Weingeistflamme erhält. — Gegenwart von Natronsalz verdeckt die Kalifärbung der Flamme gänzlich.

Das Spectrum der Kaliflamme, wie es der *Spectralapparat* (Seite 33 oder Seite 34) zeigt, ist auf Tafel I. abgebildet. Es enthält zwei charakteristische Linien, die rothe α und die indigoblaue β . — Betrachtet man die Kaliflamme durch das *Indigoprisma* (Seite 31), so erscheint die Färbung himmelblau, violett, und endlich selbst noch durch die dicksten Schichten der Lösung intensiv carmoisinroth. Beigemengte Kalk-, Natron- und Lithionverbindungen ändern diese Reaction nicht, da die gelben Strahlen die Indigolösung gar nicht, und die Strahlen der Lithionflamme die dicken Schichten der Indigolösung, von einer auf dem Prisma zu markirenden Stelle an, nicht zu durchdringen vermögen; beigemischte organische Substanzen aber, welche die Flamme leuchtend machen, würden leicht zu Verwechselungen führen können und sind daher durch vorhergehendes Verbrennen zu beseitigen. — Anstatt des Indigoprismas kann man sich auch blauen Glases bedienen, bei Anwesenheit von Lithion so dicker Schichten, dass das Lithionroth sie nicht zu durchdringen vermag.

Fresenius, qualitative Analyse.

6. Erhitzt man ein Kalisalz (am besten Chlorkalium) mit wenig Wasser, setzt (mit farbloser Flamme brennenden) *Alkohol* zu, erhitzt diesen und zündet ihn an, so erscheint die Flamme violett. Die Reaction ist weit weniger empfindlich, als die in 5. genannte, Anwesenheit von Natron verdeckt sie gänzlich.

§. 90.

b. Natron (NaO).

1. Das Natron, sein Hydrat und seine Salze zeigen im Allgemeinen dasselbe Verhalten wie die entsprechenden Kaliverbindungen. Die beim Zerfliessen des Natrons an der Luft entstehende ölarartige Lösung erhärtet bald wieder durch Aufnahme von Kohlensäure. — Das kohlensaure Natron krystallisirt leicht. Die Krystalle ($\text{NaO}, \text{CO}_2 + 10 \text{ aq.}$) verwittern schnell an der Luft. Dasselbe gilt von den Krystallen des schwefelsauren Natrons ($\text{NaO}, \text{SO}_3 + 10 \text{ aq.}$).

2. Versetzt man eine hinlänglich concentrirte Lösung eines neutral oder alkalisch reagirenden Natronsalzes, welche sich zweckmässig in einem Uhrglase befindet, mit einer nach §. 51 bereiteten Lösung von körnigem *antimonsaurem Kali*, so entsteht anfangs keine oder nur eine geringe Trübung, reibt man aber die von der Flüssigkeit bedeckte Glaswandung mit einem Glasstabe, so scheidet sich rasch ein krystallinischer Niederschlag von antimonsaurem Natron ($\text{NaO}, \text{SbO}_3 + 7 \text{ aq.}$) aus, welcher sich zunächst an den geriebenen Stellen anlegt und sich als schweres, sandiges Pulver aus der Flüssigkeit absetzt. — Aus verdünnten Natronsalzlösungen scheidet sich das Salz erst nach längerer Zeit, z. B. innerhalb 12 Stunden, und bei sehr verdünnten gar nicht ab. — Die krystallinische Beschaffenheit des ausgeschiedenen antimonsauren Natrons verleugnet sich nie; langsam abgeschieden besteht es zuweilen aus wohl ausgebildeten mikroskopischen Quadratocäedern, öfter aus vierseitigen, pyramidal zugespitzten Säulen, rasch ausgeschieden erscheint es in Form kleiner kahn- oder barkenförmiger Kryställchen. Die Anwesenheit grösserer Mengen von Kalisalzen beeinträchtigt die Reaction sehr merklich. Saure Lösungen können mit antimonsaurem Kali nicht geprüft werden, denn freie Säuren scheiden aus letzterem Antimonsäurehydrat oder saures antimon-saures Kali aus; man muss daher wo möglich die freie Säure durch Abdampfen oder Glühen entfernen, oder, wenn dieses nicht thunlich, durch etwas kohlensaures Kali abstumpfen, so dass schwach alkalische Reaction eintritt, bevor man das Reagens zusetzt. Man beachte ferner, dass nur solche Lösungen mit antimonsaurem Kali geprüft werden können, welche keine anderen Basen als Natron und Kali enthalten.

3. Bringt man Natronsalze in den Schmelzraum der Flamme der Bunsen'schen *Gaslampe* oder in die innere *Weingeist-Löthrohrflamme*, so zeigen sie in Betreff relativer Flüchtigkeit und bezüglich ihres Verhal-

tens zu Zersetzungsmitteln ein ähnliches Verhalten wie die Kalisalze, wobei nur bemerkt zu werden verdient, dass die Natronsalze etwas weniger flüchtig sind, als die entsprechenden Kalisalze; höchst charakteristisch aber ist die bei Verflüchtigung von Natronsalzen eintretende intensiv gelbe Flammenfärbung, welche auch die kleinsten Mengen Natron entdecken lässt und selbst durch grössere Mengen von Kalisalz nicht beeinträchtigt wird.

Ihr *Spectrum* (Tafel I.) zeigt, mit den gewöhnlichen *Spectroskopen* betrachtet, nur eine gelbe Linie α . Bei Anwendung sehr stark brechender Apparate erkennt man, dass der gelbe Streif aus zwei gesonderten, aber sehr nahe an einander liegenden Linien besteht. Die Reaction ist so ausserordentlich empfindlich, dass in der Regel der Kochsalzgehalt des atmosphärischen Staubes genügt, um ein — wenn auch schwaches — Natriumspectrum zu liefern.

Charakteristisch für die Natronflamme ist es, dass ein durch sie beleuchteter Krystall von saurem chromsaurem Kali farblos und ein mit Quecksilberjodid bestrichenes Stückchen Papier weiss mit einem schwachen Stich ins Fahlgelbe erscheint (Bunsen), sowie dass sie durch *grünes Glas* betrachtet orangegelb erscheint (Merz). Diese Reactionen werden durch anwesende Kali-, Lithion- und Kalksalze nicht verdeckt.

4. Behandelt man Natronsalze (am besten Chlornatrium) wie bei Kali unter 6. angeführt worden, so färbt sich die *Alkoholflamme* stark gelb. Auch diese Reaction wird durch anwesendes Kalisalz nicht verdeckt.

5. *Platinchlorid* erzeugt in Natronsalzlösungen, wenn dieselben neutral oder sauer reagiren, keinen Niederschlag. Das Natriumplatinchlorid ist leicht löslich, sowohl in Wasser als in Weingeist, und krystallisirt in morgenrothen Prismen.

6. *Weinsteinsäure* und *saures weinsteinsaures Natron* fallen selbst concentrirte, neutral reagirende Lösungen von Natronsalzen nicht.

§. 91.

c. Ammon (NH_4O).

1. Das bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Ammoniak (NH_3) kommt uns am häufigsten in seiner wässrigen Lösung vor, in welcher es sich durch einen penetranten Geruch sogleich verräth. Beim Erhitzen derselben wird es ausgetrieben. Man kann annehmen, dass es darin als Ammon (NH_4O) enthalten ist (§. 35).

2. Die Ammonsalze sind sämmtlich in gelinder Hitze flüchtig, und zwar entweder unter Zersetzung oder unzerlegt. Die meisten lösen sich leicht in Wasser. Die Lösungen sind farblos. Die neutralen Verbindungen des Ammons mit starken Säuren verändern Pflanzenfarben nicht.

3. Werden Ammonsalze mit *Kalkhydrat* am besten unter Zusatz einiger Tropfen Wasser, zusammengerieben, oder werden dieselben in fester Form oder gelöst mit *Kali-* oder *Natronlauge* erwärmt, so wird Am-

moniak gasförmig frei und gibt sich erstens durch seinen eigenthümlichen Geruch, zweitens durch seine Reaction auf feuchte Reagenspapiere, und drittens dadurch zu erkennen, dass es die Bildung weisser Nebel veranlasst, wenn mit Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure, überhaupt mit flüchtigen Säuren befeuchtete Gegenstände (Glasstäbchen) damit in Berührung kommen. Diese Nebel sind durch die beim Zusammenreffen der Gase in der Luft entstehenden festen Salze bedingt. Salzsäure gibt dabei die empfindlichste Reaction ab, Essigsäure aber gestattet weniger leicht eine Täuschung. — Nimmt man das Austreiben des Ammoniaks in einem kleinen Becherglase vor, am besten mit Kalkhydrat unter Zusatz von ganz wenig Wasser, und bedeckt man das Becherglas mit einem Uhrglase, an dessen convexer Seite man in der Mitte ein Stückchen befeuchtetes Curcupapier oder geröthetes Lackmuspapier befestigt hat, so gelingt der Nachweis auch bei sehr kleinen Ammonmengen; nur tritt dann die Reaction nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit ein. Gelindes Erwärmen beschleunigt sie.

4. *Platinchlorid* verhält sich gegen Ammonsalze wie gegen Kalisalze; der entstehende gelbe Niederschlag von Ammonium-Platinchlorid (NH_4Cl , PtCl_2) hat eine etwas hellere Farbe als das Kalium-Platinchlorid. Er besteht wie die entsprechende Kaliverbindung aus unter dem Mikroskop erkennbaren Octaëdern.

5. *Weinsteinsäure* fällt aus ganz concentrirten, neutral reagirenden Ammonsalzlösungen nach einiger Zeit einen Theil des Ammons als saures weinsteinsaures Ammon (NH_4O , $\text{HO} \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$), irgend verdünnte Lösungen werden nicht gefällt. *Saures weinsteinsaures Natron* fällt concentrirte Lösungen viel vollständiger und bringt schon in verdünnteren einen Niederschlag hervor. Das saure weinsteinsaure Ammon ist ein weisser krystallinischer Niederschlag; Schütteln und Reiben der Glaswände befördern seine Abscheidung. Zu Lösungsmitteln verhält es sich wie das entsprechende Kalisalz, nur ist es in Wasser und Säuren etwas leichter löslich.

§. 92.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Kali- und Natronsalze sind in mässiger Glühhitze nicht flüchtig, Ammonsalze verflüchtigen sich leicht. Es können daher diese durch Glühen leicht von jenen getrennt werden. Die sicherste Erkennung des Ammons beruht auf seiner Austreibung durch Kalkhydrat. — Kalisalze können auf nassem Wege nur erkannt werden, wenn die Ammonsalze entfernt sind, weil beide zu Platinchlorid und Weinsteinsäure gleiches oder ähnliches Verhalten zeigen. Ist das Ammon entfernt, so ist das Kali durch die beiden genannten Reagentien bestimmt charakterisirt. Man beachte, dass die Reactionen nur in concentrirten Flüssigkeiten eintreten, und versäume daher nicht, verdünnte Lösungen erst stark einzuengen. Ein Tropfen einer concentrirten Lösung gibt ein entscheidendes Resultat, während man mit einer ganzen Masse einer verdünnten Flüssigkeit nicht zum Ziele kommt. — In den beiden schwer-

löslichen Verbindungen, die wir kennen gelernt haben, dem Kalium-Platinchlorid und dem sauren weinsteinsäuren Kali, wird das Kali am einfachsten erkannt, wenn man die genannten Salze erst durch gelindes Glühen zerstört. Man erhält es dadurch aus der Platinverbindung als Chlorkalium, aus dem sauren weinsteinsäuren Kali als kohlen-saures Salz. — Zur directen Nachweisung des Kaliums in Jodkalium eignet sich Weinsteinsäure besser als Platinchlorid, da bei Zusatz des letzteren in Folge der Bildung einer tief dunkelrothen, Platinjodid, Platinjödür und freies Jod enthaltenden Flüssigkeit die Abscheidung des Kaliumplatinchlorids wesentlich beeinträchtigt wird. — Was das Natron betrifft, so lässt es sich auf nassem Wege mit antimonsaurem Kali mit voller Sicherheit nachweisen, wenn das Reagens richtig bereitet und frisch gelöst, die Natronsalzlösung concentrirt, neutral oder schwach alkalisch und frei von sonstigen Basen ist, und wenn man sich ein für alle Mal merkt, dass sich antimonsaures Natron stets krystallinisch und niemals flockig ausscheidet. Gilt es, auf diesem Wege sehr kleine Mengen von Natron neben viel Kali zu entdecken, so scheide man dieses erst durch Platinchlorid ab, entferne im Filtrat das Platin durch Schwefelwasserstoff (§. 127), filtrire, verdampfe zur Trockne, glühe gelinde, nehme mit ganz wenig Wasser auf und prüfe dann mit antimonsaurem Kali.

Ungleich leichter und rascher als auf nassem Wege, und auch mit weit grösserer Empfindlichkeit, lässt sich Kali und Natron durch die Flammenfärbung finden. Wir haben zwar gesehen, dass die Natronfärbung die Kalifärbung gänzlich verdeckt, selbst wenn nur eine kleine Menge Natronsalz bei viel Kalisalz sich befindet; nimmt man aber den Spectralapparat zu Hülfe, so erscheinen die Spectren beider so klar und schön, dass ein Irrthum nicht möglich ist. — Wem ein Spectralapparat nicht zu Gebote steht, der wird eine Kalifärbung auch in der durch Natron stark gelb gefärbten Flamme mittelst des Indigoprismas oder blauen Glases deutlich erkennen, die Natronfärbung aber wenn nöthig genauer prüfen, indem er in oben beschriebener Art Quecksilberjodid-Papier oder grünes Glas zu Hülfe nimmt.

Zur Nachweisung äusserst geringer Ammonmengen in wässerigen Lösungen, z. B. in natürlichen Gewässern, empfehlen sich Methoden, welche auf der Ausscheidung in Wasser unlöslicher Quecksilberverbindungen beruhen, in denen der Stickstoff oder dieser und ein Theil des Wasserstoffs vom Ammoniak enthalten ist.

a. Versetzt man Wasser, welches eine Spur freies oder kohlen-saures Ammon enthält, mit einigen Tropfen Quecksilberchloridlösung, so entsteht, selbst bei grosser Verdünnung, ein weisser Niederschlag: $\text{N H}_2 \text{Hg}_2 \text{Cl}$, welchen man als Quecksilberchlorid-Quecksilberamid oder als Chlor-Merkurammonium betrachten kann ($2 \text{N H}_3 + 2 \text{Hg Cl} = \text{N H}_2 \text{Hg}_2 \text{Cl} + \text{N H}_4 \text{Cl}$). Ist die Lösung ausserordentlich verdünnt, so entsteht keine Trübung, fügt man dann aber einige Tropfen einer Lösung von kohlen-saurem Kali oder von kohlen-saurem Natron zu, so bildet sich auch bei sehr weitgehender Verdünnung noch eine Trübung oder ein Opalisiren. Dieselbe

Reaction tritt ein, wenn Wasser, welches eine Spur eines neutral reagirenden Ammonsalzes enthält, mit einigen Tropfen Quecksilberchloridlösung und einigen Tropfen einer Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron versetzt wird. Der bei Zusatz kohlen-sauren Alkalis sich ausscheidende Niederschlag besteht aus 1 Aeq. des erst erwähnten, verbunden mit 2 Aeq. Quecksilberoxyd $[\text{NH}_3 + 4\text{HgCl} + 3\text{KO}, \text{CO}_2 = (\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl} + 2\text{HgO}) + \text{HO} + 3\text{KCl} + 3\text{CO}_2]$. Bei dem Zusatz von Quecksilberchlorid und kohlen-saurem Natron ist zu beachten, dass die Mengen nicht so gross sein dürfen, um einen gelben Niederschlag von Quecksilberoxychlorid entstehen lassen zu können (Bohlig, Schöyen).

b. Fügt man zu einer kalihaltigen Auflösung von Kalium-Quecksilberjodid¹⁾ etwas einer Ammon oder ein Ammonsalz enthaltenden Flüssigkeit, so entsteht bei irgend grösseren Mengen ein röthlich brauner Niederschlag, bei äusserst geringen aber immer noch eine gelbe Färbung, bedingt durch Ausscheidung von Jodmerkurammonium ($\text{NH}_4\text{J}, 2\text{HO}$). Die Reaction erfolgt nach der Gleichung $4(\text{HgJ}, \text{KJ}) + 3\text{KO} + \text{NH}_3 = (\text{NH}_4\text{J} + 2\text{HO}) + 7\text{KJ} + \text{HO}$. Erwärmen begünstigt die Abscheidung des Niederschlages, Chloralkalimetalle und Salze der Alkalien mit Sauerstoffsäuren hindern die Reaction nicht, wohl aber Cyankalium und Schwefelkalium (J. Nessler).

§. 93

Besondere Reactionen der seltener vorkommenden Glieder der ersten Gruppe.

1. Cäsiumoxyd oder Cäsion (CsO), und 2. Rubidiumoxyd oder Rubidion (RbO). Die Verbindungen des Cäsiums und Rubidiums kommen wie es scheint verbreitet, aber nur in sehr geringer Menge in der Natur vor. Man hat sie bis jetzt namentlich in den Mutterlaugen der Mineralwasser und in einigen Mineralien (Lepidolith, Melaphyr, Carnallit) das Cäsium in grösserer Menge im Pollux, das Rubidium in Spuren in Pflanzenaschen angetroffen. Die Cäsium- und Rubidiumverbindungen zeigen im Allgemeinen grosse Aehnlichkeit mit den Kaliumverbindungen, namentlich werden ihre concentrirten wässerigen Lösungen durch *Weinsteinsäure* und durch *Platinchlorid* gefällt, auch färben die in Glühhitze flüchtigen Verbindungen die *Flamme* violett. Als charakteristische Unterschiede sind hervorzuheben, dass die durch Platinchlorid entstehenden Niederschläge weit unlöslicher in Wasser sind als das Kaliumplatinchlorid; so lösen bei 10°C . 100 Grm. Wasser 900 Milligramm Kaliumplatinchlorid, aber nur 154 Rubidium- und gar nur 50 Cäsium-Platinchlorid, — dass die Alaune ebenfalls grosse Unterschiede in Betreff ihrer Löslichkeit in kaltem Wasser zeigen; so lösen bei 17°C . 100 Thle. Wasser 13,5 Thle. Kalialaun — 2,27 Thle. Rubidionalaun und 0,619 Thle. Cäsionalaun — und vor Allem, dass die durch Cäsium- und Rubidiumverbindungen gefärbten Flammen vom Kaliumspectrum ganz

¹⁾ Man bereitet dieselbe, indem man 2 Grm. Jodkalium in 5 CC. Wasser löst und unter Erwärmen Quecksilberjodid zusetzt, bis ein Theil ungelöst bleibt. Man verdünnt nach dem Erkalten mit 20 CC. Wasser, lässt eine Zeit lang stehen, filtrirt und versetzt 20 CC. des Filtrats mit 30 CC. concentrirter Kalilauge. Sollte die Flüssigkeit hierdurch trübe werden, so muss man sie nochmals filtriren.

verschiedene *Spectra* liefern (Tafel I.). Beim Cäsiumspectrum sind besonders die beiden blauen Linien α und β charakteristisch, welche sich durch eine ausserordentliche Intensität und Schärfe der Begrenzung auszeichnen; nächst ihnen ist noch die weniger brauchbare Linie γ zu erwähnen. — Beim Rubidiumspectrum fallen vor Allem die prachtvollen indigoblauen Linien α und β von ausserordentlicher Intensität ins Auge; weniger intensiv, aber immer noch höchst charakteristisch zeigen sich die rothen Linien δ und γ . — Schliesslich muss noch erwähnt werden, dass das kohlen saure Cäsiumoxyd in absolutem Weingeist löslich, das kohlen saure Rubidiumoxyd darin unlöslich ist. Eine Trennung derselben auf diesem Wege gelingt jedoch nur schwierig, da beide ein in Alkohol nicht ganz unlösliches Doppelsalz zu bilden scheinen. — Besser gelingt eine Trennung der sauren weinsteinsäuren Salze, da das Rubidion-Bitartrat sich in 8,5 Thln. siedendem Wasser und in 84,57 Thln. von 25° C., das Cäsion-Bitartrat aber in 1,02 Thln. siedendem Wasser und in 10,32 Thln. von 25° C. löst (Allen). (Kali-Bitartrat erfordert zur Lösung 15 Thle. siedendes Wasser und 89 Thle. von 25° C.).

3. Lithion (LiO). Das Lithion kommt verbreitet, aber nicht in grosser Menge in der Natur vor. Bei Analyse von Mineralwassern und Pflanzenaschen begegnet man ihm häufig, bei Analyse von Mineralien seltener, bei Analyse technischer und pharmaceutischer Waaren selten. Das Lithion bildet den Uebergang von der ersten zur zweiten Gruppe. Es löst sich schwer in Wasser, wird an der Luft nicht feucht. Die Salze sind meist in Wasser löslich, zum Theil (Chlorlithium) zerfliesslich; — das kohlen saure Lithion ist, namentlich in kaltem Wasser, schwer löslich. *Phosphorsaures Natron* bewirkt in Lithionsalzlösungen, wenn diese nicht allzu verdünnt sind, beim Kochen einen weissen krystallinischen, sich rasch zu Boden setzenden Niederschlag von dreibasisch-phosphorsaurem Lithion ($3\text{LiO} \cdot \text{PO}_5 + \text{aq.}$); weit empfindlicher ist diese für das Lithion charakteristische Reaction, wenn man die Lösung des Lithionsalzes, nach Zusatz von phosphorsaurem Natron und von soviel Natronlauge, dass die Reaction alkalisch bleibt, zur Trockne verdampft, den Rückstand mit Wasser aufweicht und ein gleiches Volum Ammonflüssigkeit zufügt, in welchem Falle selbst sehr kleine Lithionmengen als $3\text{LiO} \cdot \text{PO}_5 + \text{aq.}$ abgeschieden werden. Der Niederschlag schmilzt vor dem Löthrohr, liefert mit Soda eine beim Schmelzen klare Perle, zieht sich, auf Kohle geschmolzen, in diese, löst sich in Salzsäure zu einer Flüssigkeit auf, welche, mit Ammon übersättigt, in der Kälte klar bleibt, beim Kochen aber einen schweren krystallinischen Niederschlag von $3\text{LiO} \cdot \text{PO}_5 + \text{aq.}$ liefert (Unterschiede von phosphorsauren alkalischen Erden). — *Weinsteinsäure* und *Platinchlorid* fällen selbst concentrirte Lösungen der Lithionsalze nicht. Bringt man Lithionsalze in der beim Kali (§. 89. 5) beschriebenen Weise in die Gas- oder Löthrohrflamme, so färbt sich die Flamme carminroth. Lithionhaltige Silicate erfordern, um die Reaction hervorzurufen, Zusatz von Gyps, phosphorsaures Lithion liefert die Flammenfärbung, wenn man die geschmolzene Perle mit Salzsäure befeuchtet. Die Lithionfärbung wird von der Natronfärbung verdeckt und muss daher bei Anwesenheit desselben durch blaues Glas oder durch dünnere Schichten von Indigolösung betrachtet werden. Wenig Kali verdeckt die Lithionflamme nicht, neben viel Kali lässt sich Lithion entdecken, wenn man die Probe in den Schmelzraum bringt und die Flamme mit einer im gegenüberliegenden Schmelzraum erzeugten reinen Kaliflamme durch das Indigoprisma (§. 17) vergleichend beobachtet. Durch die dünneren Schichten erscheint dann die lithionhaltige Flamme röther als die reine Kaliflamme, bei etwas dickeren Schichten werden die Flammen endlich gleich roth, wenn das Verhältniss des Lithions zum Kali sehr gering ist; herrscht Lithion in der Probe vor, so nimmt die Intensität der roth gewordenen lithionhaltigen Flamme bei dickeren Schichten merklich ab, während die reine Kaliflamme dadurch fast nicht geschwächt wird. Auf diese Weise lassen sich in Kalisalzen noch einige Tausendtel Lithion entdecken.

Natron, wenn es nicht in allzugrosser Menge vorhanden ist, ändert diese Vorgänge nur wenig (Cartmell, Bunsen).

Ganz ausgezeichnet schön ist das *Lithiumspectrum* (Tafel I.), charakterisirt durch die prächtig carminrothe Linie α und die orangengelbe, sehr schwache Linie β . Die Flamme eines Bunsen'schen Gasbrenners liefert nur diese Linien; bringt man aber Chlorlithium in die höhere Temperatur einer Wasserstoffflamme, so tritt noch eine matte blaue Linie auf, welche bei Anwendung von Knallgas intensiv wird. Ihre Lage fällt fast zusammen mit der schwächsten von den beiden blauen Cäsiumlinien (Tyndall, Frankland). — Uebergiesst man Chlorlithium mit Weingeist und entzündet diesen, so färbt sich auch diese Flamme carminroth. Natronsalze verdecken die Reaction.

Um kleine Mengen Cäsion, Rubidion und Lithion neben sehr grossen Mengen Natron oder Kali zu finden, zieht man die trocknen Chlormetalle unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure mit Alkohol von 90 Proc. aus, wobei bei weitem der grösste Theil des Chlornatriums und Chlorkaliums zurückbleibt. Die Lösung verdampft man zur Trockne, nimmt den Rückstand mit ganz wenig Wasser auf und fällt mit Platinchlorid. Der Niederschlag wird abfiltrirt, wiederholt mit kleinen Mengen Wasser ausgekocht, um beigemengtes Kaliumplatinchlorid zu entfernen, und zwischendurch im Spectralapparat geprüft. Das Kaliumspectrum tritt alsdann mehr und mehr zurück, während die Spectren des Rubidiums und Cäsiums, wenn diese Metalle zugegen sind, sichtbar werden. — Die von dem Platinniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit verdampft man zur Trockne, glüht den Rückstand gelinde im Wasserstoffstrom, um das Natriumplatinchlorid und das überschüssige Platinchlorid zu zersetzen, befeuchtet ihn mit Salzsäure, verdampft diese und zieht endlich das Chlorlithium mit einer Mischung von absolutem Alkohol und Aether aus. Beim Verdunsten dieser Lösung bleibt das Chlorlithium fast rein zurück und kann weiter geprüft werden. Bevor man aus der einfachen Flammenfärbung einen Schluss auf Lithion zieht, überzeuge man sich, um Irrthümern vorzubeugen, durch Prüfung einer Probe des in Wasser gelösten Rückstandes mit Schwefelsäure und Alkohol, dass Strontian und Kalk nicht zugegen sind. — Der mehrmals vorgeschriebene Zusatz von Salzsäure, bevor man das Chlorlithium mit Weingeist auszieht, ist deshalb nöthig, weil Chlorlithium schon bei mässigem Glühen durch Einwirkung von Wasserdampf in Aetzlithion übergeht, welches dann Kohlensäure anzieht und in Alkohol unlösliches kohlensaures Lithion liefert.

§. 94.

Zweite Gruppe.

Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia.

Eigenschaften der Gruppe. Die alkalischen Erden sind im reinen (kaustischen) Zustande in Wasser löslich (die Magnesia freilich sehr schwer löslich). Diese Lösungen zeigen alkalische Reaction (die alkalische Reaction der Magnesia ist dann am deutlichsten wahrnehmbar, wenn sie auf befeuchtetes Reagenspapier gelegt wird). Die neutralen kohlensauen und phosphorsauren Verbindungen der alkalischen Erden sind in Wasser unlöslich. — Es werden daher die Lösungen der alkalisch erdigen Salze durch kohlensaure und phosphorsaure Alkalien niedergeschlagen. Dieses Verhalten unterscheidet die Oxyde der zweiten Gruppe von denen der ersten. Von den Oxyden der folgenden Gruppen aber unterscheiden sie

sich dadurch, dass ihre Lösungen weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Schwefelammonium gefällt werden. — Die alkalischen Erden und ihre Salze sind in mässiger Glühhitze nicht flüchtig, farblos; die Lösungen ihrer salpetersauren Salze oder Chlormetalle werden durch kohlensauren Baryt nicht gefällt.

Besondere Reactionen.

§. 95.

a. Baryt (BaO).

1. Der kaustische Baryt ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem etwas schwer löslich, von verdünnter Salz- oder Salpetersäure wird er leicht aufgenommen. Das Barythydrat schmilzt in Rothglühhitze, ohne sein Wasser abzugeben.

2. Die Barytsalze sind meist in Wasser unlöslich. Die löslichen verändern Pflanzenfarben nicht; sie werden, mit Ausnahme des Chlorbaryums, beim Glühen zerlegt. Die unlöslichen werden, mit Ausnahme des schwefelsauren Baryts und Kieselfluorbaryums, von verdünnter Salzsäure aufgenommen. — Salpetersaurer Baryt und Chlorbaryum sind unlöslich in Alkohol, zerfliessen nicht an der Luft. Concentrirte Barytlösungen werden durch Zusatz von viel Salzsäure oder Salpetersäure gefällt, weil Chlorbaryum und salpetersaurer Baryt in den wässerigen Lösungen der genannten Säuren nicht löslich sind.

3. Ammon bewirkt in den wässerigen Lösungen der Barytsalze keine Fällung, *Kali* oder *Natron* (kohlenstoffsaurefreies) fällt nur dann, wenn die Barytsalzlösungen sehr concentrirt sind. Wasser löst den entstandenen voluminösen Niederschlag (Barytkrystalle, $\text{BaO}, \text{HO} + 8 \text{ aq.}$) wieder auf.

4. *Kohlensaure Alkalien* fallen aus Barytlösungen kohlensauren Baryt (BaO, CO_2) in Gestalt eines weissen Niederschlages. Wenn die Flüssigkeit sauer war, tritt erst beim Erwärmen vollständige Fällung ein. Chlorammonium löst den Niederschlag in geringer, doch aber deutlich wahrnehmbarer Menge; daher entsteht in stark verdünnten, viel Chlorammonium enthaltenden Lösungen durch kohlensaures Ammon kein Niederschlag.

5. *Schwefelsäure* und alle löslichen *schwefelsauren Salze*, namentlich auch *Gypslösung*, bewirken selbst in sehr verdünnten Barytlösungen einen schweren, feinpulverigen, weissen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt (BaO, SO_3), der in Alkalien unlöslich, in verdünnten Säuren kaum irgend, in kochender concentrirter Salzsäure und Salpetersäure jedoch, sowie in concentrirten Lösungen von Ammonsalzen merklich löslich ist, in letzteren jedoch nur dann, wenn überschüssige Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze nicht vorhanden. — In der Regel entsteht der Niederschlag auf der Stelle. Nur in sehr verdünnten Auflösungen, namentlich stark sauren, entsteht er erst nach einiger Zeit.

6. *Kieselfluorwasserstoffsäure* fällt aus Barylösungen *Kieselfluorbaryum* (BaFl, SiFl_2) in Gestalt eines farblosen, krystallinischen, schnell zu Boden sinkenden Niederschlages. In verdünnten Auflösungen entsteht er erst nach einiger Zeit, Salzsäure und Salpetersäure lösen ihn merklich auf. Bei Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol erfolgt die Fällung rasch und so vollständig, dass das Filtrat bei Zusatz von Schwefelsäure klar bleibt.

7. *Phosphorsaures Natron* bewirkt in neutralen oder alkalischen Lösungen einen weissen, in freien Säuren löslichen Niederschlag von phosphorsaurem Baryt (2BaO, HO, PO_5). Zusatz von Ammon vermehrt die Menge des Niederschlages nur wenig, ein Theil desselben geht dabei in basisch phosphorsauren Baryt (3BaO, PO_5) über. Chlorammonium löst den Niederschlag in deutlich wahrnehmbarer Menge.

8. *Oxalsaures Ammon* bewirkt in mässig verdünnten Barylösungen einen weissen, pulverigen, in Salz- und Salpetersäure löslichen Niederschlag von oxalsaurem Baryt ($2\text{BaO, C}_4\text{O}_6 + 2\text{aq.}$). — Frisch gefällt löst sich derselbe auch in Oxal- und Essigsäure. Diese Lösungen lassen aber bald zweifach oxalsaurer Baryt ($\text{BaO, HO, C}_4\text{O}_6 + 2\text{aq.}$) in Gestalt eines krystallinischen Pulvers fallen.

9. *Chromsaures Kali*, gelbes wie rothes, erzeugt in Barytsalzlösungen bis zu sehr bedeutender Verdünnung einen hellgelben Niederschlag von chromsaurem Baryt (BaO, CrO_3). Derselbe löst sich leicht in Salzsäure oder Salpetersäure; Ammon schlägt ihn aus der rothgelben Lösung wieder nieder.

10. Lösliche zerriebene Barytsalze ertheilen, mit verdünntem *Weingeist* erhitzt, der Flamme desselben eine grünlich gelbe Farbe.

11. Bringt man Barytsalze am Platindraht in den Schmelzraum der Bunsen'schen *Gasflamme* oder auch in die innere *Weingeist-Löthrohrflamme*, so färbt sich der Theil über, beziehungsweise vor der Flamme gelbgrün. Die löslichen Barytsalze, ferner kohlenaurer und schwefelsaurer Baryt zeigen die Reaction sofort oder bald, phosphorsaurer Baryt erst nach dem Befeuchten der Probe mit Schwefelsäure oder Salzsäure. Auf letztere Weise lässt sich der Baryt auch in durch Säuren zersetzbaren Silicaten finden; durch Salzsäure unzersetzbare Silicate dagegen müssen mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen werden. Der dabei erhaltene kohlensaure Baryt liefert dann die Reaction. Charakteristisch für die gelbgrüne Barytfärbung der Flamme ist, dass sie durch das grüne Glas blaugrün erscheint. Kalk und Strontian heben, wenn man die schwefelsauren Salze zur Prüfung verwendet, die Barytreaction nicht auf. — Das *Barytspectrum* ist Tafel I. dargestellt. Die grünen Linien α und β sind die intensivsten, weniger hervortretend, aber doch noch charakteristisch, ist γ .

12. Durch kalte Lösungen von *doppelt-kohlensauren Alkalien* oder von *kohlensaurem Ammon* wird schwefelsaurer Baryt nicht, oder richtiger kaum merklich, zerlegt, ebenso verhält er sich zu einer kochenden Lösung

von 1 *Thl.* kohlensaurem und 3 *Thln.* schwefelsaurem Kali. Kochende Lösungen einfach-kohlensaurer Alkalien zerlegen ihn bei wiederholter Einwirkung endlich vollständig, beim Schmelzen mit kohlensaurer Alkalien zersetzt er sich leicht; es bildet sich in Wasser lösliches schwefelsaures Alkali und in Wasser unlöslicher kohlensaurer Baryt.

§. 96.

b. Strontian (SrO).

1. Der Strontian, sein Hydrat und seine Salze kommen in ihren allgemeinen Eigenschaften mit den entsprechenden Barytverbindungen fast völlig überein. — Das Strontianhydrat ist in Wasser schwerer löslich als das Barythydrat. — Chlorstrontium löst sich in wasserfreiem Alkohol, an feuchter Luft zerfließt es. Salpetersaurer Strontian ist in absolutem Alkohol unlöslich, an der Luft nicht zerfließlich.

2. Zu Ammon, Kali und Natron, wie auch zu den kohlensauren Alkalien und dem phosphorsauren Natron zeigen die Strontiansalze fast ganz dasselbe Verhalten wie die Barytsalze. — Kohlensaurer Strontian löst sich schwerer in Chlorammonium als kohlensaurer Baryt.

3. Schwefelsäure und schwefelsaure Salze fällen aus Strontianlösungen schwefelsauren Strontian (SrO , SO_3) in Gestalt eines weissen Niederschlages. Derselbe ist, durch verdünnte Schwefelsäure aus concentrirten Lösungen gefällt, anfangs amorph-flockig, später pulverig krystallinisch; — durch verdünnte Schwefelsäure aus verdünnten Lösungen gefällt oder durch die Lösungen schwefelsaurer Salze erzeugt, ist er sogleich pulverig krystallinisch. Erhitzen beschleunigt die Fällung sehr. Der schwefelsaure Strontian ist in Wasser weit löslicher als die entsprechende Barytverbindung, daher entsteht der Niederschlag in verdünnteren Lösungen erst nach einiger Zeit; er entsteht jedenfalls (auch in concentrirten Lösungen) erst nach einiger Zeit, wenn man zur Fällung *Gyps*-*lösung* anwendet. In Weingeist ist der schwefelsaure Strontian unlöslich, daher befördert Alkoholzusatz die Ausscheidung desselben. In Salzsäure und Salpetersäure löst er sich in merklicher Menge. Die Anwesenheit grösserer Mengen dieser Säuren beeinträchtigt daher die Empfindlichkeit der Reaction ausserordentlich. Die salzsaure Lösung des schwefelsauren Strontians wird, nach dem Verdünnen mit Wasser, durch Chlorbaryum getrübt. In einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Ammon löst sich der schwefelsaure Strontian auch beim Kochen nicht.

4. *Kieselfluorwasserstoffsäure* bewirkt selbst in concentrirten Strontianlösungen keinen Niederschlag; auch bei Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol scheidet sich nichts ab, wenn die Lösung nicht allzu concentrirt ist.

5. *Oxalsäures Ammon* schlägt auch aus ziemlich verdünnten Lösungen oxalsaurer Strontian (2 SrO , $\text{C}_4 \text{ O}_6 + 5 \text{ aq.}$) als weisses, in Salz-

säure und Salpetersäure leicht, in Ammonsalzen merklich, in Oxalsäure und Essigsäure dagegen nur wenig lösliches Pulver nieder.

6. *Saures chromsaures Kali* fällt Strontiansalzlösungen, selbst concentrirte, nicht, — auch *neutrales chromsaures Kali* bewirkt anfangs keinen Niederschlag; bei längerem Stehen aber scheidet sich bei nicht allzu grosser Verdünnung hellgelber chromsaurer Strontian krystallinisch aus. Derselbe löst sich wenig in Wasser, leicht aber in Salzsäure, Salpetersäure und Chromsäure.

7. Werden in Wasser oder Alkohol lösliche Strontiansalze mit wässerigem *Weingeist* erhitzt und dieser angezündet, so ertheilen sie der Flamme, besonders beim Umrühren, eine sehr intensive carminrothe Färbung.

8. Bringt man ein Strontiansalz in den Schmelzraum der Bunsen'schen *Gasflamme* oder auch in die innere *Weingeistlöthrohrflamme*, so färbt sich die Flamme intensiv roth. Chlorstrontium zeigt die Reaction am deutlichsten, Strontian und kohlenaurer Strontian weniger deutlich, schwefelsaurer Strontian noch schwächer, die Verbindungen mit feuerbeständigen Säuren nicht oder fast nicht. Man bringt daher die Probe zunächst für sich, dann nach dem Befeuchten mit Salzsäure in die Flamme. Ist schwefelsaurer Strontian zu vermuthen, so setzt man die Probe kurze Zeit der reducirenden Flamme aus (um Schwefelstrontium zu erzeugen), bevor man sie mit Salzsäure befeuchtet. — Durch das *blaue Glas* betrachtet, erscheint die Strontianflamme — am deutlichsten, wenn man die mit Salzsäure befeuchtete Probe in der Flamme verspritzt lässt — purpurfarben bis rosa (Unterschied von Kalk, der hierbei ein schwaches Grüngrau zeigt). Bei Gegenwart von Baryt tritt die Strontianreaction nur beim ersten Einbringen der mit Salzsäure befeuchteten Probe in die Flamme ein. — Das *Strontiumspectrum* ist auf Tafel I. dargestellt. Es enthält viele charakteristische Linien, namentlich die Orangelinie α , die rothen Linien β und γ und die blaue δ . Letztere ist besonders geeignet, Strontian neben Baryt und Kalk zu entdecken.

8. Schwefelsaurer Strontian wird schon bei längerer Digestion mit Lösungen von *kohlensaurem Ammon* oder von *doppelt-kohlensauren Alkalien* vollständig zerlegt, ebenso, und zwar ungleich rascher, beim Kochen mit einer Lösung von 1 *Thl. kohlenensaurem* und 3 *Thln. schwefelsaurem Kali* (wesentlicher Unterschied von schwefelsaurem Baryt).

§. 97.

c. Kalk (Ca O).

1. Der Kalk, sein Hydrat und seine Salze zeigen in den allgemeinen Eigenschaften Aehnlichkeit mit den entsprechenden Baryt- und Strontianverbindungen. Das Kalkhydrat ist in Wasser weit schwerer löslich als das Baryt- und Strontianhydrat, in heissem Wasser löst es sich weniger als in kaltem. — Das Kalkhydrat verliert beim Glühen sein Wasser,

Chlorcalcium und salpetersaurer Kalk sind in absolutem Alkohol löslich, an der Luft zerfliesslich.

2. *Ammon, Kali, kohlensaure Alkalien* und *phosphorsaures Natron* zeigen gegen Kalksalze fast dasselbe Verhalten wie gegen Barytsalze. Frisch gefällter kohlensaurer Kalk (CaO, CO_2) ist voluminös, amorph, — nach einiger Zeit, sogleich beim Erhitzen, sinkt er zusammen und wird krystallinisch. Der frisch gefällte löst sich in Salmiaklösung ziemlich leicht, die Lösung trübt sich aber bald und setzt den grössten Theil des gelösten Salzes krystallinisch ab.

3. *Schwefelsäure* und *schwefelsaures Natron* bewirken in ganz concentrirten Kalklösungen sogleich weisse Niederschläge von schwefelsaurem Kalk ($\text{CaO}, \text{SO}_3, \text{HO} + \text{aq.}$), welche von viel Wasser vollständig aufgenommen werden, und in Säuren noch weit löslicher sind als in Wasser. In einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Ammon löst sich der schwefelsaure Kalk beim Kochen leicht. In weniger concentrirten Kalklösungen entstehen die Niederschläge erst nach längerem Stehen, verdünntere werden nicht gefällt. Gypslösung kann natürlicher Weise keinen Niederschlag bewirken, aber auch eine mit 3 Theilen Wasser vermischte, kalt gesättigte Lösung von schwefelsaurem Kali bringt in Kalklösungen erst nach 12 oder 24 Stunden einen Niederschlag hervor. Sind Kalklösungen so verdünnt, dass Schwefelsäure allein keine Fällung bewirkt, so entsteht sie sogleich oder, bei sehr verdünnten Lösungen, wenigstens nach einiger Zeit, wenn der Lösung Alkohol hinzugesetzt wird.

4. *Kieselfluorwasserstoffsäure* fällt Kalksalze nicht, auch nicht, wenn ein gleiches Volumen Alkohol zugefügt wird.

5. *Oxalsäures Ammon* bewirkt in Kalklösungen einen weissen pulverigen Niederschlag von oxalsaurem Kalk. Sind die Flüssigkeiten irgend concentrirt oder heiss, so entsteht der Niederschlag ($2 \text{ CaO}, \text{C}_4 \text{O}_6 + 2 \text{ aq.}$) sofort, sind sie dagegen sehr verdünnt und kalt, so bildet er sich erst nach einiger Zeit, ist alsdann deutlicher krystallinisch und besteht aus einem Gemenge des obigen Salzes mit $2 \text{ CaO}, \text{C}_4 \text{O}_6 + 6 \text{ aq.}$ — Der oxalsaure Kalk löst sich leicht in Salz- und Salpetersäure, nicht merklich aber in Essigsäure und Oxalsäure.

6. *Chromsaures Kali*, rothes wie gelbes, fällt Kalksalzlösungen nicht.

7. Lösliche Kalksalze ertheilen, mit wässerigem *Weingeist* erhitzt, der Flamme eine gelbrothe Farbe, welche mit der durch Strontian gefärbten verwechselt werden kann.

8. Kalksalze, in den Schmelzraum der Bunsen'schen *Gasflamme* oder auch in die innere *Weingeistlöthrohrflamme* gebracht, färben dieselbe gelbroth. Chlorcalcium zeigt die Reaction am deutlichsten, schwefelsaurer Kalk erst, nachdem er angefangen hat sich zu zersetzen, auch kohlensaurer am deutlichsten, nachdem die Kohlensäure entwichen ist. Verbindungen mit feuerbeständigen Säuren färben die Flamme nicht, wohl aber, sofern sie durch Salzsäure zerlegt werden, nach dem Befeuchten damit. Um ihr mehr Einwirkung zu gestatten, schlägt man das Ohr des

Platindrahtes platt, bringt ein wenig der Kalkverbindung darauf, lässt fritten, fügt einen Tropfen Salzsäure zu, der im Ohr hängen bleibt, und schiebt dann in den Schmelzraum. In dem Augenblick, in welchem der wie beim Leidenfrost'schen Phänomen ohne Sieden verdampfende Tropfen verschwindet, tritt die Reaction am deutlichsten ein (Bunsen). Die Kalkfärbung der Flamme erscheint, wenn man die mit Salzsäure befeuchtete Probe verspritzt lässt, durch das *grüne Glas* zeisiggrün, Unterschied von Strontian, der unter gleichen Umständen ein verschwindend schwaches Gelb liefert (Merz). Bei Gegenwart von Baryt tritt die Reaction nur dann ein, wenn man die mit Salzsäure befeuchtete Probe eben in die Flamme bringt. — Das *Kalkspectrum* zeigt Tafel I. Charakteristisch ist namentlich die intensiv grüne Linie β , ferner die intensive Orangelinie α , — nur bei sehr guten Apparaten sichtbar, weil weit weniger lichtstark, ist die indigblaue Linie, rechts von G im Sonnenspectrum.

9. Zu einfach- und zu doppelt-kohlensauren Alkalien sowie zu einer Lösung von kohlensaurem und schwefelsaurem Kali verhält sich der schwefelsaure Kalk wie der schwefelsaure Strontian.

§. 98.

d. *Magnesia* (Bittererde) (MgO).

1. Das *Magnesium* ist silberweiss, hart, geschmeidig, von 1,74 specif. Gewicht; es schmilzt in mässiger Rothglühhitze und verflüchtigt sich in Weissglühhitze. An der Luft zum Glühen erhitzt, verbrennt es mit blendend weisser Flamme zu *Magnesia*. In trockner Luft behält es seinen Glanz, in feuchter überzieht es sich nach und nach mit *Magnesiahydrat*. Reines Wasser wird bei gewöhnlicher Temperatur durch *Magnesium* nicht zerlegt, in mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuertem aber löst sich das *Magnesium* unter Wasserstoffentwicklung leicht und rasch.

2. Die *Magnesia* und ihr Hydrat sind weisse, weit voluminösere Pulver als die entsprechenden Verbindungen der anderen alkalischen Erden. Sie lösen sich in kaltem wie heissem Wasser kaum. Das *Magnesiahydrat* verliert beim Glühen sein Wasser.

3. Die *Magnesiasalze* sind in Wasser theils löslich, theils unlöslich. Die löslichen schmecken ekelhaft bitter, verändern im neutralen Zustande Pflanzenfarben nicht und werden, mit Ausnahme der schwefelsauren *Magnesia*, beim gelinden Glühen, meist sogar schon beim Abdampfen ihrer Lösungen, zerlegt. In starker Weissglühhitze verliert auch die schwefelsaure *Magnesia* ihre Säure. Die unlöslichen *Magnesiasalze* werden fast sämmtlich von Salzsäure leicht aufgenommen.

4. *Ammon* fällt aus den Lösungen neutraler *Magnesiasalze* einen Theil der *Magnesia* als *Magnesiahydrat* (MgO, HO) in Gestalt eines weissen voluminösen Niederschlages. Der andere Theil der *Magnesia* bleibt, mit dem bei der Zersetzung entstandenen *Ammonsalze* zu einem durch *Ammon* nicht zerlegbaren Doppelsalze verbunden, in Auflösung. Diese Neigung der *Magnesiasalze*, mit *Ammonverbindungen* solche Doppel-

salze zu bilden, bedingt es, dass bei Gegenwart einer genügenden Menge eines neutral reagirenden Ammonsalzes Magnesiumsalze durch Ammon nicht gefällt werden, oder, was dasselbe ist, dass Ammon in Magnesiumlösungen, welche eine hinlängliche Menge freier Säure enthalten, keinen Niederschlag erzeugt, und dass eine durch Ammon in neutraler Lösung erzeugte Fällung durch Zusatz von Chlorammonium wieder verschwindet.

5. *Kali, Natron, Aetzbaryt und Aetzkalk* fallen aus Magnesiumlösungen Magnesiumhydrat. Seine Ausscheidung wird durch Aufkochen sehr begünstigt. Chlorammonium und ähnliche Ammonsalze lösen das gefällte Hydrat, nach dem Auswaschen, wieder auf. Werden sie der Magnesiumlösung vor dem Zusatz des Fällungsmittels in genügender Menge zugemischt, so entsteht durch wenig Alkali gar kein Niederschlag. Wird aber die Lösung alsdann mit Kaliüberschuss gekocht, so muss er natürlich zum Vorschein kommen, weil ja dadurch die Bedingung seines Gelöstbleibens, das Ammonsalz, zersetzt und entfernt wird.

6. *Kohlensaures Kali* oder *kohlensaures Natron* bewirken in neutralen Magnesiumlösungen einen weissen Niederschlag von basisch kohlensaurer Magnesia, $4 (\text{Mg O, CO}_2) + \text{Mg O, HO} + 10 \text{ aq.}$ Der fünfte Theil der Kohlensäure des zersetzten kohlensauren Alkalis erhält einen Theil der kohlensauren Magnesia als doppelt-kohlensaures Salz in Lösung. Durch Kochen wird diese Kohlensäure ausgetrieben und ein weiterer Niederschlag $(\text{Mg O, CO}_2 + 3 \text{ aq.})$ erzeugt. Erhitzen der Flüssigkeit beschleunigt daher die Ausscheidung und vermehrt die Menge des Niederschlages. Chlorammonium und ähnliche Ammonsalze verhindern auch diese Fällung und lösen einen schon gebildeten Niederschlag wieder auf.

7. Versetzt man Magnesiumlösung mit *kohlensaurem Ammon*, so bleibt die Flüssigkeit anfangs stets klar. Beim Stehen aber scheidet sich, wenn die Lösungen concentrirt sind, rascher, — wenn sie verdünnter sind, langsamer, ein krystallinischer Niederschlag aus, welcher bei geringerem Zusatz von kohlensaurem Ammon kohlensaure Magnesia $(\text{Mg O, CO}_2 + 3 \text{ aq.})$, bei grösserem kohlensaure Ammon-Magnesia $(\text{NH}_4 \text{ O, CO}_2 + \text{Mg O, CO}_2 + 4 \text{ aq.})$ ist. Nur wenn die Lösungen stärker verdünnt sind, bildet sich kein Niederschlag. Zusatz von Ammon wie auch von kohlensaurem Ammon begünstigt die Ausscheidung sehr. Salmiak wirkt ihr entgegen, kann aber bei grösserer Concentration der Lösungen die Bildung des Niederschlages nicht verhindern.

8. *Phosphorsaures Natron* schlägt aus Magnesiumlösungen, wenn sie nicht zu verdünnt sind, phosphorsaure Magnesia $(2 \text{ Mg O, HO, PO}_5 + 14 \text{ aq.})$ als weisses Pulver nieder. Beim Kochen scheidet sich basisch phosphorsaure Magnesia $(3 \text{ Mg O, PO}_5 + 7 \text{ aq.})$ ab und zwar auch dann, wenn die Lösungen ziemlich verdünnt sind. — Setzt man aber der Magnesiumlösung vor dem Zusatz des phosphorsauren Natrons Salmiak und Ammon zu, so entsteht, auch wenn dieselbe sehr verdünnt ist, ein weisser, krystallinischer Niederschlag von basisch phosphorsaurer Ammon-Magnesia $(2 \text{ Mg O, NH}_4 \text{ O, PO}_5 + 12 \text{ aq.})$. Seine Abscheidung aus ver-

dünnten Flüssigkeiten wird durch Umrühren derselben mit einem Glasstabe beschleunigt. Ist die Verdünnung so gross, dass kein Niederschlag mehr entsteht, so werden doch nach einiger Zeit die Bahnen, die man an der Wandung des Gefässes beim Umrühren genommen hat, als weisse (durch Salzsäure verschwindende) Striche sichtbar. Wasser und Ammonsalzsolutionen lösen den Niederschlag kaum, — Säuren aber, selbst Essigsäure, leicht auf. In ammonhaltigem Wasser ist er so gut wie unlöslich.

9. *Oxalsaures Ammon* bewirkt in stark verdünnten Lösungen keinen Niederschlag, in weniger verdünnten entsteht zwar anfangs kein Niederschlag, nach längerem Stehen aber bilden sich Krystallrinden von verschiedenen Ammon-Magnesia-Oxalaten. In ganz concentrirten Magnesia-lösungen erzeugt oxalsaures Ammon sehr bald Niederschläge von oxalsaurer Magnesia ($2 \text{ Mg O, C}_2\text{O}_4 + 4 \text{ aq.}$), welche geringe Mengen der oben genannten Doppelsalze enthalten. — Salmiak, mehr noch Salmiak und freies Ammon, wirken der Entstehung dieser Niederschläge entgegen, verhindern sie aber in der Regel nicht ganz.

10. *Schwefelsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure und chromsaures Kali* fällen die Magnesiasalze nicht.

11. Magnesiasalze bewirken keine Flammenfärbung.

§. 99.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Die Schwerlöslichkeit des Magnesiahydrats, die Leichtlöslichkeit der schwefelsauren Magnesia und die Neigung der Magnesiasalze mit Ammonverbindungen Doppelsalze zu bilden, sind die drei Hauptpunkte, in denen sich die Bittererde von den anderen alkalischen Erden unterscheidet. Um dieselbe in, alle alkalische Erden enthaltenden, Lösungen zu erkennen, entfernen wir immer zuerst die Baryt-, Strontian- und Kalkerde, im Falle sie zugegen sind. Es geschieht dies am bequemsten (weil man die genannten Basen dabei in einer für die weitere Untersuchung geeigneten Verbindungsform erhält) durch kohlen-saures Ammon unter Zusatz von etwas Ammon und von Chlorammonium und unter gelindem Erwärmen. Sind die Lösungen einigermaassen verdünnt, und filtrirt man bald ab, so erhält man kohlen-sauren Baryt, Strontian und Kalk auf dem Filter, während die Magnesia vollständig gelöst bleibt und in das Filtrat übergeht. Da aber Chlorammonium etwas kohlen-sauren Baryt und, wenngleich in weit geringerem Grade, Kalk löst, so finden sich geringe Mengen dieser Basen im Filtrate, ja — wenn überhaupt nur Spuren zugegen waren — können diese gänzlich gelöst geblieben sein. Bei genauen Untersuchungen theile man daher das Filtrat in drei Theile, versetze den einen zur Entdeckung der gelösten Spur Baryt mit wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, den zweiten mit oxalsau-rem Ammon, um auch die geringe Menge des in die Lösung übergegan-genen Kalks nicht zu übersehen. Veranlassen beide Reagentien — auch nach einiger Zeit — keine Trübung, so prüfe man den dritten Theil mit

phosphorsaurem Natron auf Magnesia. Entsteht dagegen durch eines der Reagentien eine Trübung, so filtrire man den allmählich sich absetzen- den Niederschlag ab, bevor man auf Magnesia prüft, — und entstehen Niederschläge durch beide Reagentien, so vermische man die beiden ersten Proben, filtrire nach einiger Zeit und prüfe das Filtrat. — Dass ein durch oxalsaures Ammon entstandener Niederschlag wirklich oxalsaurer Kalk und nicht etwa oxalsaure Ammonmagnesia ist, lässt sich prüfen, indem man ihn in etwas Salzsäure löst, verdünnte Schwefelsäure und dann Weingeist zusetzt.

Um in dem durch kohlen-saures Ammon entstandenen Niederschlag Baryt, Strontian und Kalk nachzuweisen, löse man denselben in etwas verdünnter Salzsäure. Versetzt man eine kleine Probe dieser Lösung mit Gypssolution, so lässt der sogleich entstehende Niederschlag den Baryt sofort erkennen. Dampft man den Rest der salzsauren Lösung zur Trockne ein und behandelt den Rückstand mit absolutem Alkohol, so bleibt das Chlorbaryum (grösstentheils) zurück, während sich Chlorstrontium und Chlorcalcium lösen. Vermischt man die alkoholische Lösung mit dem gleichen Volum Wasser und einigen Tropfen Kieselfluorwasserstoffsäure, so schlägt sich, wenn man einige Stunden Zeit gönnt, auch der letzte Rest von Baryt als Kieselfluorbaryum nieder. Das weingeistige Filtrat versetzt man mit Schwefelsäure. Strontian und Kalk werden hierdurch ausgefällt. Man filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit schwachem Weingeist aus und kocht die schwefelsauren Salze mit einer nicht zu geringen Menge einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Ammon unter Erneuerung des verdampfenden Wassers und unter Zusatz von etwas Ammon, so dass die Flüssigkeit schwach alkalisch bleibt, einige Zeit hindurch. Es bleibt alsdann der schwefelsaure Strontian ungelöst, während der schwefelsaure Kalk sich löst. Nachdem man die Lösung stark verdünnt hat, fällt man daraus den Kalk durch oxalsaures Ammon. — Statt dieses Verfahrens kann man das Gemenge von schwefelsaurem Strontian und schwefelsaurem Kalk auch mit kohlen-saurer Natronlösung kochen. Hierdurch gehen die Sulfate in kohlen-saure Verbindungen über. Löst man diese nach dem Auswaschen in wenig Salpetersäure, verdampft die Lösung zur Trockne, zerreibt den Rückstand und digerirt ihn längere Zeit mit absolutem Alkohol unter Zusatz von Aether, so löst sich unter Zurücklassung des salpetersauren Strontians der salpetersaure Kalk. Jener lässt sich alsdann leicht weiter untersuchen, indem man seine concentrirte wässerige Lösung mit Gypslösung prüft, während man aus der alkoholischen Lösung des salpetersauren Kalks den Kalk mit verdünnter Schwefelsäure ausfällen kann. Der gefällte schwefelsaure Kalk muss, mit Wasser behandelt, eine Lösung liefern, welche durch oxalsaures Ammon sogleich relativ stark gefällt wird. — Um die alkalischen Erden in ihren phosphorsauren Salzen zu erkennen, werden diese am zweckmässigsten durch Eisenchlorid unter Zusatz von essigsaurem Natron zerlegt (siehe §. 142). — In ihren oxalsäuren Verbindungen erkennt man sie, nachdem man dieselben durch

Glühen in kohlensaure Salze verwandelt hat. — Liegen die schwefelsauren Salze der alkalischen Erden zur Untersuchung vor, so kann man deren Gemenge zuerst mit kleinen Quantitäten siedenden Wassers ausziehen. Die Lösung enthält die ganze Menge der schwefelsauren Magnesia nebst einer geringen Quantität schwefelsauren Kalks. Den Rückstand digerire man, nach H. Rose's Angabe, 12 Stunden lang mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon in der Kälte oder koche ihn 10 Minuten lang mit einer Lösung von 1 Thl. kohlensaurem und 3 Thln. schwefelsaurem Kali, filtrire, wasche aus und behandle sodann mit verdünnter Salzsäure, welche den entstandenen kohlensauren Strontian und Kalk, stets aber auch eine geringe Spur Baryt (Fresenius) auszieht, den unzersetzt gebliebenen schwefelsauren Baryt aber zurücklässt. Letzteren kann man durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien zerlegen. Die erhaltenen Lösungen sind nach den obigen Angaben weiter zu prüfen.

Ungleich leichter als auf dem lehrreichen, aber langwierigen — freilich aber auch annähernde Schätzung der relativen Mengen gestattenden — nassen Wege, lassen sich Baryt, Strontian und Kalk durch Flammenfärbung unter Anwendung des Spectralapparates auch dann entdecken, wenn sie alle zusammen vorkommen. Man bringt die Probe je nach der Natur der Säure entweder geradezu oder nach dem Glühen und Befeuchten mit Salzsäure in die Flamme. — Gilt es, sehr kleine Mengen von Baryt und Strontian neben grossen Kalkmengen nachzuweisen, so glüht man einige Gramm der kohlensauren Verbindungen im Platintiegel einige Minuten lang sehr stark über dem Gebläse (wobei kohlensaurer Baryt und Strontian weit leichter kaustisch werden, als dies bei Abwesenheit von kohlensaurem Kalk geschehen würde), kocht das Glühproduct mit wenig Wasser aus, filtrirt, dampft mit Salzsäure zur Trockne und prüft nun diesen Rückstand spectralanalytisch (Engelbach).

§. 100.

Dritte Gruppe.

Häufiger vorkommende Glieder: Thonerde, Chromoxyd.

Seltener vorkommende Glieder: Beryllerde, Thorerde, Zirkonerde, Yttererde, Terbium- und Erbiumoxyd, Oxyde des Cers, Lanthanoxyd, Didymoxyd, Titansäure, Tantalssäure, niobige Säure, Ilmensäure.

Eigenschaften der Gruppe. Die Oxyde der dritten Gruppe sind im reinen Zustande und als Hydrate in Wasser unlöslich. Die Schwefelverbindungen ihrer Metalle können auf nassem Wege nicht dargestellt werden. Schwefelwasserstoff fällt daher die Lösungen nicht, Schwefelammonium fällt aus den Lösungen der Salze, in denen die Oxyde der dritten Gruppe

die Base darstellen*), in gleicher Weise wie Ammon, die Oxydhydrate. Dieses Verhalten zu Schwefelammonium unterscheidet die Oxyde der dritten Gruppe von den vorhergehenden.

Besondere Reactionen der häufiger vorkommenden Oxyde.

§. 101.

a. **Thonerde** (Al_2O_3).

1. Das Aluminium ist ein fast weisses Metall. Es oxydirt sich beim Liegen an der Luft nicht, und in compacten Massen selbst beim Glühen kaum. Es lässt sich feilen und ist sehr dehnbar, sein specif. Gewicht ist nur 2,67. In der hellen Rothglühhitze ist es schmelzbar. Das Aluminium zersetzt Wasser selbst in der Kochhitze nicht. Es löst sich unter Entwicklung von Wasserstoff leicht in Salzsäure, sowie in erwärmter Kalilauge, von Salpetersäure wird es selbst beim Erhitzen nur langsam gelöst.

2. Die Thonerde ist nicht flüchtig und, wie auch ihr Hydrat, farblos. Sie löst sich in verdünnten Säuren langsam und sehr schwierig, in warmer concentrirter Salzsäure leichter. Schmelzendes saures schwefelsaures Kali nimmt sie leicht auf zu einer in Wasser löslichen Masse. Das Hydrat ist im amorphen Zustande leicht, im krystallisirten sehr schwer löslich in Säuren. Nach dem Glühen mit Alkalien wird die Thonerde, oder genauer das entstandene Thonerdealkali, von Säuren leicht aufgenommen.

3. Die Thonerdesalze sind farblos, nicht flüchtig, theils löslich, theils unlöslich. Das wasserfreie Chloraluminium ist fest, blassgelb, krystallinisch, flüchtig. Die löslichen Sauerstoffsalze schmecken süsslich, zusammenziehend, röthen Lackmus und verlieren beim Glühen ihre Säuren. Die unlöslichen werden, mit Ausnahme gewisser natürlich vorkommender Verbindungen, von Salzsäure gelöst. Die in Salzsäure unlöslichen werden durch Glühen mit kohlensaurem Natron-Kali oder saurem schwefelsaurem Kali aufgeschlossen. Sie können aber auch zersetzt und gelöst werden, wenn man sie im feingepulverten Zustande mit Salzsäure von 25 Proc. oder mit einer Mischung von 3 Gewichtstheilen Schwefelsäurehydrat und 1 Gewichtstheil Wasser in zugeschmolzenen Glasröhren zwei Stunden lang auf 200° bis 210° C. erhitzt (A. Mitscherlich).

4. *Kali* und *Natron* fallen aus den Auflösungen der Thonerdesalze einen voluminösen Niederschlag von alkalihaltigem, meist auch mit basischem Salz gemengtem Thonerdehydrat ($\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$), welcher sich

*) Die Oxyde der dritten Gruppe können sich fast alle sowohl mit Säuren als mit Basen zu salzartigen Verbindungen vereinigen, z. B. die Thonerde mit Kali zu Thonerde-Kali, mit Schwefelsäure zu schwefelsaurer Thonerde. Sie stehen somit theilweise auf der Grenze zwischen Basen und Säuren. Diejenigen, welche letzteren näher stehen, werden daher, wie es bei den vier letzten Gliedern der Fall, auch schon Säuren genannt.

in einem Ueberschuss des Fällungsmittels leicht und vollständig löst, aus dieser Lösung aber durch Zusatz von Chlorammonium schon in der Kälte, vollständiger beim Erwärmen, wieder niedergeschlagen wird (vergl. §. 53). Ammonsalze verhindern die Fällung durch Kali oder Natron nicht.

5. *Ammon* bewirkt gleichfalls einen Niederschlag von mit basischem Salz gemengtem, ammonhaltigem Thonerdehydrat. Er wird von einem sehr bedeutenden Ueberschuss des Fällungsmittels ebenfalls gelöst, aber schwierig, und zwar um so schwieriger, je mehr Ammonsalze die Thonerdelösung enthält. Kochen begünstigt die Ausfällung, indem dabei das überschüssige Ammon entweicht. Aus diesem Verhalten erklärt sich die vollständige Fällung des Thonerdehydrats aus seiner Lösung in Kali oder Natron durch Zusatz von überschüssigem Chlorammonium und namentlich durch Erhitzen mit demselben.

6. *Kohlensaure Alkalien* fällen basisch kohlensaure Thonerde, im Ueberschuss fixer kohlensaurer Alkalien etwas, im Ueberschuss kohlensauen Ammons in noch geringerem Maasse löslich. Kochen begünstigt die Ausfällung durch letzteres.

7. Digerirt man die Auflösung eines Thonerdesalzes mit fein zertheiltem *kohlensaurem Baryt*, so tritt die Säure des ersteren zum grösseren Theil an den Baryt, die dadurch ausgetriebene Kohlensäure entweicht, die Thonerde aber schlägt sich als mit basischem Thonerdesalz gemengtes Hydrat vollständig nieder, und zwar geschieht dies schon bei kalter Digestion.

NB. Zu 4, 5, 6 u. 7. Gegenwart von Weinsteinsäure, Citronensäure und anderen nichtflüchtigen organischen Säuren verhindert die Fällung der Thonerde als Hydrat oder basisches Salz, wenn sie in irgend erheblicher Menge zugegen sind, völlig, — Anwesenheit von Zucker und ähnlichen organischen Substanzen beeinträchtigt die Vollständigkeit der Fällung.

8. *Phosphorsaures Natron* fällt aus den Auflösungen der Thonerdesalze phosphorsaure Thonerde ($\text{Al}_2\text{O}_3, \text{PO}_5$). Der voluminöse, weisse Niederschlag löst sich leicht in Kali- oder Natronlauge, aber nicht in Ammon; Chlorammonium fällt ihn daher aus den Lösungen in Kali- oder Natronlauge. — Der Niederschlag löst sich leicht in Salzsäure oder Salpetersäure, aber nicht in Essigsäure (Unterschied von Thonerdehydrat), essigsaures Natron fällt ihn daher aus seiner Auflösung in Salzsäure, wenn diese nicht zu sehr vorherrscht. — Weinsteinsäure, Zucker etc. hindern die Fällung der phosphorsauren Thonerde nicht, wohl aber Citronensäure (Grothe).

9. *Oxalsäure* und deren Salze fällen die Lösungen der Thonerdesalze nicht.

10. *Schwefelsaures Kali* zu ganz concentrirten Thonerdesalzlösungen gesetzt, veranlasst, dass sich allmählich schwefelsaures Thonerde-Kali ($\text{Alaun}, \text{KO}, \text{SO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3 + 24\text{aq.}$) in Krystallen oder als Krystallpulver abscheidet.

11. Wird Thonerde oder eine Verbindung derselben auf Kohle vor dem Löthrohre geglüht, alsdann mit etwas *salpetersaurer Kobaltlösung* befeuchtet und von Neuem stark geglüht, so erhält man eine ungeschmolzene, tief himmelblaue Masse, eine Verbindung der beiden Oxyde. Die Farbe tritt erst beim Erkalten deutlich hervor. Bei Kerzenlicht erscheint sie violett. Die Reaction ist nur dann einigermaassen entscheidend, wenn die Thonerdeverbindung ziemlich frei von anderen Oxyden und wenn sie unschmelzbar oder schwer schmelzbar ist, vollständig entscheidend ist sie nie, weil es nicht nur leicht schmelzbare, sondern auch einige schwer oder nicht schmelzbare thonerdefreie Verbindungen (z. B. die neutralen Phosphate der alkalischen Erden) gibt, welche mit Kobaltlösung geglüht blau werden können.

§. 102.

b. Chromoxyd (Cr_2O_3).

1. Das Chromoxyd ist ein grünes, sein Hydrat ein bläulich graugrünes Pulver. Dieses löst sich in Säuren leicht, das nicht geglühte Oxyd schwieriger, das geglühte Oxyd fast nicht.

2. Die Chromoxydsalze haben eine grüne oder violette Farbe. Manche derselben lösen sich in Wasser, die meisten in Salzsäure. Die Lösungen zeigen entweder eine schön grüne oder eine dunkelviolette Farbe, welche letztere jedoch beim Erhitzen in die grüne übergeht. Die Chromoxydsalze, welche flüchtige Säuren enthalten, verlieren diese beim Glühen; die in Wasser löslichen Salze röthen Lackmus. Wasserfreies Chromchlorid ist krystallinisch, schwer flüchtig, violett, nicht löslich in Wasser und Säuren.

3. *Kali* und *Natron* bewirken in den grünen wie in den violetten Lösungen der Chromoxydsalze einen bläulich grünen Niederschlag von Chromoxydhydrat, der sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels leicht und vollständig zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit löst. Wird diese Lösung anhaltend gekocht, so scheidet sich der Niederschlag wieder vollständig ab, so dass die überstehende Flüssigkeit vollkommen farblos erscheint. Wird die alkalische Lösung mit Chlorammonium versetzt, so wird das gelöste Chromoxydhydrat ebenfalls wieder gefällt. Erhitzen begünstigt die vollständige Abscheidung.

4. *Ammon* fällt aus den grünen Lösungen der Chromoxydsalze graugrünes, in Säuren mit grüner Farbe lösliches, aus den violetten Lösungen graublaues, in Säuren mit violetter Farbe lösliches Chromoxydhydrat. Auf Zusammensetzung und Farbe dieser Hydrate üben auch andere Umstände (Concentration, Art des Ammonzusatzes etc.) Einfluss aus. In überschüssigem Ammon lösen sich die Hydrate in der Kälte in geringer Menge zu einer pfirsichblüthrothen Flüssigkeit auf; wird aber die Lösung nach dem Zusatz von überschüssigem Ammon erwärmt, so ist die Fällung vollständig.

5. *Kohlensaure Alkalien* fällen basisch-kohlensaures Chromoxyd, welches sich in einem grossen Ueberschuss der Fällungsmittel löst.

6. *Kohlensaurer Baryt* fällt aus Chromoxydlösungen alles Chromoxyd als mit basischem Salz gemengtes grünliches Hydrat. Die Abscheidung erfolgt schon in der Kälte, ist aber erst nach längerer Digestion vollständig.

NB. Zu 3., 4., 5., 6. Die Fällbarkeit des Chromoxyds durch Ammon wird bei violetten wie grünen Chromoxydlösungen durch Weinstein-säure, Citronensäure, Zucker, auch durch Oxalsäure mehr oder weniger beeinträchtigt, bei längerem Stehen lösen sich nicht selten die erst entstandenen Niederschläge wieder vollständig zu rothen Flüssigkeiten; — die Fällbarkeit durch kohlensaures Natron wird durch die genannten Säuren meist gänzlich gehindert; — die Fällung durch kohlensauren Baryt bleibt bei Anwesenheit der genannten Säuren unvollständig.

7. Versetzt man die Auflösung des Chromoxyds in Kali oder Natronlauge mit etwas überschüssigem braunem *Bleihyperoxyd* und kocht kurze Zeit, so wird das Chromoxyd zu Chromsäure oxydirt. Man erhält daher beim Filtriren eine gelbe Flüssigkeit, eine Auflösung von chromsaurem Bleioxyd in Kali- oder Natronlauge. Beim Ansäuern mit Essigsäure scheidet sich jenes als gelber Niederschlag ab (Chancel). Sehr kleine Spuren von Chromsäure weist man in dieser Flüssigkeit noch sicherer nach, indem man sie mit Salzsäure ansäuert und mit Wasserstoffhyperoxyd und Aether zusammenbringt, vergl. Chromsäure (§. 138).

8. Wird Chromoxyd oder eine Verbindung desselben mit *salpetersaurem* und *kohlensaurem Natron*, oder besser noch mit *chlorsaurem Kali* und *kohlensaurem Natron* zusammengeschmolzen, so geht das Chromoxyd in Chromsäure über; man erhält daher gelbes, in Wasser mit intensiv gelber Farbe lösliches chromsaures Natron. Die Reactionen der Chromsäure siehe §. 138.

9. *Phosphorsalz* löst Chromoxyd und seine Salze sowohl in der Oxydations- als auch in der Reductionsflamme zu klaren, schwach gelbgrünen Gläsern auf, deren Farbe beim Erkalten ins Smaragdgrüne übergeht. Borax verhält sich ähnlich. Man bedient sich der Bunsen'schen Gasflamme (§. 16) oder der Löthrohrflamme.

§. 103.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Die Löslichkeit des Hydrats der Thonerde in Kali- und Natronlauge und die Fällbarkeit desselben aus der alkalischen Lösung durch Chlorammonium bieten ein sicheres Erkennungsmittel für die Thonerde, wenn kein Chromoxyd zugegen ist. Ist dieses daher vorhanden, was entweder schon die Farbe der Lösung oder die Reaction mit Phosphorsalz zu erkennen gibt, so muss es abgeschieden werden, bevor man auf Thonerde prüfen kann. Diese Abscheidung geschieht am vollständigsten, wenn 1 Thl. der gemengten Oxyde

mit 2 Thln. kohlsaurem und 2 Thln. chlorsaurem Kali geschmolzen wird, was in einem Platintiegel geschehen kann. Kocht man die gelbe Masse mit Wasser, so bleibt ein Theil der Thonerde zurück, während sich alles Chrom als chromsaures Alkali und der Rest der Thonerde als Thonerde-Alkali löst. Säuert man die Lösung mit Salpetersäure an, so wird sie rothgelb, fügt man alsdann Ammon zu, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch geworden, so scheidet sich der Rest der Thonerde aus.

Die Ausscheidung des Chromoxyds durch Kochen seiner Lösung in Kali- oder Natronlauge ist ebenfalls, wenn das Kochen lange genug fortgesetzt wird, hinlänglich genau, sie gibt aber nichtsdestoweniger (wenn nur wenig Chromoxyd zugegen, oder organische Materien, wenn auch nur in geringer Menge, vorhanden sind) häufig zu Täuschungen Anlass. Ich mache zugleich darauf aufmerksam, dass die Löslichkeit des Chromoxydhydrates in überschüssiger kalter Kali- oder Natronlauge durch die Anwesenheit anderer Oxyde (Mangan-, Nickel-, Kobaltoxydul und namentlich Eisenoxyd) sehr beeinträchtigt, ja bei starkem Vorwalten der fremden Oxyde ganz aufgehoben wird. — Wohl zu beachten ist endlich noch der die Fällung der Thonerde und des Chromoxyds durch Ammon, kohlsaures Natron etc. hindernde oder beeinträchtigende Einfluss, den — wie oben erwähnt — nichtflüchtige organische Säuren, Zucker etc., ausüben. Sind daher organische Substanzen zugegen, so geht man immer am sichersten, wenn man glüht, den Rückstand mit kohlsaurem Natron und chlorsaurem Kali schmelzt und dann verfährt wie zuvor angegeben.

Besondere Reactionen der seltener vorkommenden Oxyde der dritten Gruppe.

§. 104.

1. **Beryllerde** (Be_2O_3). Vorkommen selten, als kieselsaure Beryllerde im Phenakit, neben anderen kieselsauren Salzen im Beryll, Euklas und einigen anderen seltenen Mineralien. Weisses, geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver. Nach dem Glühen in Säuren langsam aber vollständig löslich, leicht löslich nach dem Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali; das Hydrat löst sich in Säuren leicht. Die Verbindungen haben grosse Aehnlichkeit mit den Thonerdeverbindungen, die löslichen Salze schmecken süß und herb, reagiren sauer; die in der Natur vorkommenden Beryll-Silicate werden beim Schmelzen mit 4 Thln. kohlsaurem Natronkali vollkommen aufgeschlossen. — *Kali, Natron, Ammon* und *Schwefelammonium* fällen aus den Salzlösungen weisses, flockiges Hydrat. Dasselbe löst sich nicht in Ammon, leicht in Kali- und Natronlauge, daraus durch Salmiak fällbar; die concentrirten alkalischen Lösungen bleiben beim Kochen klar, die verdünnten setzen bei längerem Kochen alle Beryllerde ab (Unterschied von Thonerde). — Bei fortgesetztem Kochen mit *Salmiak* löst sich frisch gefälltes Hydrat unter Austreibung von Ammoniak als Chlorberyllium (Unterschied von Thonerde). *Kohlensaure Alkalien* fällen weisse kohlsaure Beryllerde; dieselbe löst sich in einem grossen Ueberschuss der fixen kohlsauren Alkalien, in einem weit geringeren von kohlsaurem Ammon (besonders charakteristischer Unterschied von Thonerde). Beim Sieden dieser Lösungen scheidet sich basisch kohlsaure Beryllerde aus, und zwar leicht und vollständig aus der in kohlsaurem Ammon, nur beim Verdünnen und unvollständig aus der in fixen kohlsauren Alkalien. *Kohlensaurer Baryt* fällt bei

kalter Digestion theilweise, nur beim Sieden vollständig. — *Oxalsäure* und *oxalsäure Salze* fallen nicht (Unterschied von Thonerde, Zirkonerde, Yttererde, Erbin- und Terbin-Erde, Ceroxydul, Lanthan- und Didymoxyd). Mit 2 Thln. Fluorwasserstoff-Fluorkalium geschmolzen liefert Beryllerde eine Schmelze, welche sich in mit Flusssäure angesäuertem Wasser löst (Trennungsmittel von Thonerde, welche gleich behandelt als Fluor-Aluminium-Fluorkalium zurückbleibt). Mit *salpetersaurer Kobaltoxydullösung* befeuchtet und geglüht, liefern die Beryllverbindungen graue Massen.

2. **Thorerde** (ThO). Vorkommen in Thorit, Monacit, sehr selten. Weiss, so lange heiss stark gelb, geglüht nur beim Erhitzen mit einer Mischung von 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser, nicht in anderen Säuren, löslich, auch nicht nach dem Schmelzen mit Alkalien. Beim Abdampfen mit Salzsäure oder Salpetersäure dagegen bilden sich die entsprechenden Salze in Form firnissartiger Verbindungen, welche in Wasser leicht und klar löslich sind. Salzsäure und Salpetersäure fallen daraus salzsaure oder salpetersaure Verbindungen, — selbst Schwefelsäure kann unter Umständen einen Niederschlag darin bewirken (Bahr). Das Hydrat löst sich feucht leicht, getrocknet schwer in Säuren. Chlorthorium ist nicht flüchtig. — Der Thorit (kieselsaure Thorerde) wird durch mässig concentrirte Schwefelsäure wie durch concentrirte Salzsäure zersetzt. — *Kali*, *Ammon*, *Schwefelammonium* fallen aus den Salzlösungen weisses Hydrat, im Ueberschuss — auch des Kalis — (Unterschied von Thonerde und Beryllerde) unlöslich. — *Kohlensaures Kali* und *kohlensaures Ammon* fallen basisch kohlensaures Salz, im Ueberschuss der Fällungsmittel, wenn concentrirt, leicht, wenn verdünnt, schwer löslich (Unterschied von Thonerde). Die Lösung in kohlensaurem Ammon scheidet schon bei 50°C . wieder basisches Salz ab. — *Kohlensaurer Baryt* fällt die Thorerde vollständig aus. — *Fluorwasserstoffsäure* fällt anfangs gelatinös, bald aber pulverig erscheinendes Fluorthorium. Dasselbe ist in Wasser und Fluorwasserstoffsäure unlöslich (Unterschied von Thonerde, Beryllerde, Zirkonerde, Titansäure). — *Oxalsäure* fällt weiss (Unterschied von Thon- und Beryllerde), der Niederschlag löst sich in Oxalsäure und auch in verdünnten Mineralsäuren nicht, wohl aber in einer freie Essigsäure enthaltenden Lösung von essigsaurem Ammon (Unterschied von Yttererde und Ceroxydul). — Eine concentrirte Lösung von *schwefelsaurem Kali* fällt langsam, aber vollständig (Unterschied von Thon- und Beryllerde). Der Niederschlag — schwefelsaures Thorerde-Kali — löst sich nicht in einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kali, langsam und schwer in kaltem wie heissem Wasser, aber leicht bei Zusatz von etwas Salzsäure. Aus einer Lösung von neutraler schwefelsaurer Thorerde in kaltem Wasser scheidet sich dieselbe *beim Erhitzen* in Gestalt eines schweren, weissen, käsigen Niederschlages aus (Unterschied von Thonerde und Beryllerde). Der Niederschlag löst sich wieder in kaltem Wasser (Unterschied von Titansäure). *Unterschwefligsaures Natron* schlägt aus neutralen oder schwach sauren Lösungen beim Kochen mit Schwefel gemengte unterschwefligsaure Thorerde nieder, doch ist die Fällung nicht ganz vollständig (Unterschied von Ytter-, Erbin- und Terbinerde wie von Didymoxyd).

3. **Zirkonerde** (ZrO_2). Im Zirkon und einigen anderen seltenen Mineralien. Weisses Pulver, in Salzsäure unlöslich, nach längerem Erhitzen mit einer Mischung von 2 Schwefelsäurehydrat und 1 Wasser bei Wasserzusatz löslich. Das Hydrat gleicht dem Thonerdehydrat, kalt gefällt und noch feucht löst es sich leicht, heiss gefällt oder getrocknet schwer in Salzsäure. Die in Wasser löslichen Salze röthen Lackmus, die in der Natur vorkommenden Zirkonsilicate sind durch kohlensaures Natron aufschliessbar. Man schmelzt sie fein geschlämmt mit 4 Thln. desselben bei hoher Temperatur. Die Schmelze gibt an Wasser kieselsaures Natron ab, sandiges Zirkonerde-Natron bleibt zurück. Dasselbe wird, nach dem Auswaschen, in Salzsäure gelöst. Besonders leicht lässt sich der Zirkon auch durch Schmelzen mit Fluorwasserstoff-Fluorkalium in Rothglühhitze zersetzen. Man erhält Fluorsiliciumkalium und Fluorzirkoniumkalium. — *Kali*, *Natron*, *Ammon* und *Schwefelammonium* fallen aus den Salzlösungen flockiges Hydrat, im Ueberschuss der Fällungsmittel, auch des Kalis

und Natrons (Unterschied von Thonerde und Beryllerde), unlöslich; auch von kochender Salmiaklösung wird dasselbe nicht gelöst (Unterschied von Beryllerde). *Kohlensaures Kali*, *Natron* und *Ammon* fällen kohlensaure Zirkonerde als flockigen Niederschlag. Er löst sich in einem grösseren Ueberschuss von kohlensaurem Kali, leichter in doppelt-kohlensaurem Kali, am leichtesten in kohlensaurem Ammon (Unterschied von Thonerde), aus dieser Lösung beim Sieden wieder niederfallend. — *Oxalsäure* fällt voluminöse oxalsäure Zirkonerde (Unterschied von Thon- und Beryllerde), nicht löslich in Oxalsäure, löslich in Salzsäure (Unterschied von Thonerde). Eine concentrirte Lösung von *schwefelsaurem Kali* liefert bald einen weissen, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag von schwefelsaurem Zirkonerde-Kali (Unterschied von Thon- und Beryllerde), der — kalt gefällt — in viel Salzsäure löslich, heiss gefällt in Wasser und Salzsäure fast ganz unlöslich ist (Unterschied von Thonerde und Ceroxydul). Schwefelsäure Zirkonerde ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich (Unterschied von Thonerde). — *Kohlensaurer Baryt* fällt nicht vollständig, auch nicht beim Kochen. — *Fluorwasserstoffsäure* fällt nicht (Unterschied von Thor- und Yttererde), *unterschwefligsaures Natron* fällt (Unterschied von Yttererde, Terbium- und Erbiumoxyd, wie von Didym). Säuert man die Lösungen der Zirkonerdesalze mit Salzsäure oder Schwefelsäure schwach an, taucht *Curcumapapier* ein und trocknet, so färbt sich dasselbe rothbraun (Unterschied von Thonerde).

4. **Yttererde (YO).** Im Gadolinit, Orthit, Yttrotantalit, selten. — Die gelühte Erde löst sich leicht in Salzsäure (Unterschied von Zirkon- und Thonerde). Sie ist, wenn rein, schwach gelblich-weiss, — wenn Erbium- und Terbiumoxyd enthaltend, bräunlich-gelb, wenn Didym enthaltend hell-chokoladefarben. Das Hydrat ist kleisterartig weiss, ohne Stich ins Röthliche, zieht Kohlensäure an, löst sich, frisch gefällt, in kochender Salmiaklösung (Unterschied von Thon- und Zirkonerde). Die krystallisirten wasserhaltigen Salze sind lichtrosenroth, die entwässerten weiss, von süßem, zusammenziehendem Geschmack. Wasserfreies Chloryttrium ist nicht flüchtig (Unterschied von Thon-, Beryll-, Zirkonerde). — *Kali* fällt weisses, in Kaliüberschuss unlösliches Hydrat (Unterschied von Thon- und Beryllerde). *Ammon* und *Schwefelammonium* zeigen gleiches Verhalten. Wenig Salmiak hindert die Fällung durch letztere nicht, wohl aber ein grosser Ueberschuss. — *Kohlensaure Alkalien* fällen weiss. Der Niederschlag löst sich in kohlensaurem Kali schwer, in doppelt-kohlensaurem Kali und in kohlensaurem Ammon leichter (aber lange nicht so leicht als der Beryllniederschlag). Die Lösung des reinen Hydrats in kohlensaurem Ammon scheidet beim Kochen alle Yttererde ab, ist aber gleichzeitig Salmiak zugegen, so wird dieser bei weiterem Erhitzen unter Ammoniakabscheidung zersetzt und die Yttererde löst sich wieder als Chloryttrium. Aus gesättigten Lösungen von kohlensaurer Yttererde in kohlensaurem Ammon scheidet sich leicht kohlensaures Yttererdeammon ab, was zu beachten. — *Oxalsäure* fällt weiss (Unterschied von Thon- und Beryllerde). Der Niederschlag löst sich nicht in Oxalsäure, schwer in verdünnter Salzsäure, wird beim Kochen mit oxalsaurem Ammon partiell gelöst. — *Schwefelsaures Kali* fällt schwefelsaures Yttererdekali. Der Niederschlag löst sich, auch wenn heiss gefällt, in viel Wasser, wenn auch langsam (Unterschied von Zirkonerde), beim Erhitzen scheidet sich Sulfat aus; er löst sich leichter in einer Lösung von schwefelsaurem Kali (Unterschied von Thonerde, Ceroxydul und Didymoxyd), noch leichter in Ammonsalzlösung. — *Kohlensaurer Baryt* fällt nicht, auch nicht beim Kochen (Unterschied von Beryllerde, Thonerde, Ceroxyd, Didymoxyd). — *Curcuma* wird durch die angesäuerten Salzlösungen nicht verändert (Unterschied von Zirkonerde). *Weinsteinsäure* hindert die Ausfällung durch Alkalien nicht (charakteristischer Unterschied von Thon-, Beryll-, Thor-, Zirkonerde). Der Niederschlag ist weinsteinsäure Yttererde. Die Fällung erfolgt oft erst nach einiger Zeit, ist aber vollständig. — *Unterschwefligsaures Natron* fällt nicht (Unterschied von Thonerde, Thonerde, Zirkonerde, Titansäure). — *Fluorwasserstoff* fällt (Unterschied von Thonerde, Beryllerde, Zirkonerde, Titansäure), der Niederschlag ist ge-

latinös, unlöslich in Wasser und Fluorwasserstoff; ungeglüht löst er sich in Mineralsäuren, geglüht wird er nur von concentrirter Schwefelsäure zersetzt. — Eine kalt gesättigte Lösung des *Sulfats trübt sich bei 30 bis 40°*, beim Sieden wird fast alles Salz ausgeschieden. — Mit *Borax* oder *Phosphorsalz* gibt die Yttererde in innerer wie äusserer Flamme klare, heiss wie kalt farblose Perlen (Unterschied von Ceroydul und Didymoxyd).

5. **Terbiumoxyd** (TrO) und 6. **Erbiumoxyd** (ErO *)). Diese Oxyde begleiten in der Regel die Yttererde. Aus einer Lösung, welche die drei Basen enthält, fällt bei allmählichem Zusatz von Ammon zuerst das Erbiumoxyd, dann das Terbiumoxyd, zuletzt die Yttererde (Mosander). Delafontaine schied das Erbin durch sehr häufig wiederholte fractionirte Fällung mit zweifach-oxalsaurem Kali und Reinigung des durch Glühen erhaltenen Oxydgemenges ab, welches Erbinoxid in grösster, Terbinnoxid in geringerer, Yttererde in geringster Menge enthielt. Die salpetersaure Lösung des Gemenges, mit schwefelsaurem Kali heiss gesättigt, scheidet schwefelsaures Erbinoxid-Kali aus, welches zwar in heissem Wasser, aber nicht in einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali löslich ist (Ann. d. Chem. u. Pharm. 134. 104). Nach Abscheidung desselben lässt sich Terbin- und Yttererde auf Grund der Thatsache trennen, dass das oxalsäure Terbinoxydkali in verdünnter Schwefelsäure schwerer löslich ist als das oxalsäure Yttererdekali (Ann. d. Chem. u. Pharm. 135. 188).

Das Erbiumoxyd (Erbin) ist, durch Glühen des Hydrats oder Nitrates erhalten, dunkelgelb, oft ins Orangefarbene ziehend, schwer, — durch Glühen des Oxalates erhalten, blassgelb, feinpulverig. Durch längeres Glühen in geschlossenem Gefässe wird es unter Verlust einer kleinen Menge Sauerstoff weiss. In starken Säuren langsam unter Entwicklung von etwas Sauerstoff löslich. — Das Hydrat, heiss durch überschüssiges Alkali gefällt, ist weiss, gallertartig, zieht an der Luft Kohlensäure an; es zersetzt Ammonsalze in der Hitze, löst sich leicht in verdünnten Säuren; die Salze sind rosenroth. — Basisch salpetersaure Erbinerde ist dunkelgelb (Unterschied von Didymoxyd). Erbinerde gibt mit *Borax* und *Phosphorsalz* in der Hitze und Kälte klare und farblose Perlen (Unterschied von Ceroydul und Didymoxyd). *Unterschwefligsaures Natron* fällt Erbinerdelösungen nicht. Eine kalt gesättigte Lösung von *zweifach-oxalsaurem Kali* gibt mit Erbinerdelösungen nach einiger Zeit einen krystallinischen Niederschlag. — Erbinerdelösungen liefern, zwischen eine leuchtende Flamme und den Spalt des Spectralapparates gebracht, gewöhnlich fünf, wenn syrupdick acht Absorptionsstreifen (Delafontaine, Ann. d. Chem. u. Pharm. 135. 191).

Das Terbiumoxyd (Terbin) ist gelb, auch nach starkem Glühen in Säuren löslich, das Hydrat ist ein weisser gallertartiger Niederschlag, bleibt auch beim Trocknen weiss. Das Terbin ist eine starke Base, treibt Ammoniak aus Ammonsalzen schon in der Kälte, leicht beim Erhitzen aus. Die Terbinsalze sind dunkler gefärbt als die Erbinsalze. — Die Lösung des salpetersauren Terbins ist rosenroth, concentrirt dunkler, aber ohne Stich ins Violette (Unterschied von Didymoxyd). Zu schmelzendem *Borax* und *Phosphorsalz*, zu *unterschwefligsaurem Natron* und zu *zweifach-oxalsaurem Kali* verhält sich Terbin wie Erbin. Die Terbinsalzlösungen zeigen, wenn nicht zu verdünnt, drei Absorptionsstreifen (Delafontaine, Ann. d. Chem. u. Pharm. 135. 195).

7. **Oxyde des Cers.** Das Cer kommt selten, als Oxydul, im Cerit, Orthit etc. vor. Es bildet drei Oxyde, das Oxydul (CeO), das Oxyd (Ce_2O_3) und das Hyperoxyd (CeO_2), welche unter einander Verbindungen einzugehen vermögen. Das Oxydulhydrat ist weiss, wird an der Luft durch Sauerstoffaufnahme gelb, geht beim Glühen an der Luft in orangerothes oder rothes Oxyd über (Unterschied von

*) Popp hält diese Oxyde nur für Gemenge von Yttererde mit Cer- und Didymoxyd, Delafontaine aber vertheidigt die Angabe Mosander's, wonach es Oxyde besonderer Metalle sind (Ann. d. Chem. u. Pharm. 131. 182; 134. 113; 135. 188).

den früher beschriebenen Erden). Das Ceroxydulhydrat löst sich leicht in Säuren, das gegläutete Ceroxyd löst sich, wenn Lanthan- und Didymoxyd enthaltend — leicht unter Chlorentwicklung in Salzsäure, wenn rein löst es sich kaum in kochender Salzsäure, wohl aber bei Zusatz von etwas Alkohol (Unterschied von Thor- und Zirkonerde), die Lösungen enthalten Chlorür. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Ceroxyd, wenn auch schwierig, von Salpetersäure wird es fast nicht angegriffen. Das aus dem Oxalat abgeschiedene Ceroxyd gibt mit Salpetersäure eingedampft ein basisches Salz, welches mit Wasser eine Emulsion liefert, auch in sehr viel Wasser nur unvollständig löslich (Unterschied von Thorerde). Die Ceroxydsalze sind farblos, zuweilen mit einem Stich ins Amethystrothe, die löslichen röthen Lackmus. Cerchlorür ist nicht flüchtig (Unterschied von Thon-, Beryll- und Zirkonerde). Das Sulfat lässt beim Lösen in kochendem Wasser Salz niederfallen. — Der Cerit (wasserhaltiges kieselbares Ceroxydul (CeO , LaO , DiO)₂, $\text{SiO}_2 + 2\text{aq.}$) löst sich nicht in Königswasser, er wird aber beim Schmelzen mit kohlensaurem Natron zersetzt; auch concentrirte Schwefelsäure zersetzt ihn. — *Kali* fällt weisses Hydrat, dasselbe wird an der Luft gelb. Es löst sich nicht im Ueberschuss des Fällungsmittels (Unterschied von Thon- und Beryllerde). — *Ammon* fällt basisches, im Ueberschuss unlösliches Salz. — *Kohlensaure Alkalien* fallen weiss. Der Niederschlag löst sich wenig im Ueberschuss des kohlensauren Kalis, etwas leichter in kohlensaurem Ammon. — *Oxalsäure* fällt weiss, vollständig, auch aus mässig sauren Lösungen (Unterschied von Thon- und Beryllerde). Der Niederschlag löst sich nicht in Oxalsäure, aber in sehr viel Salzsäure. — Eine gesättigte Lösung von schwefelsaurem *Kali* fällt, auch aus etwas sauren Lösungen, weisses schwefelsaures Ceroxydul-Kali (Unterschied von Thon- und Beryllerde), schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser (Bahr), gar nicht in einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali löslich (Unterschied von Yttererde). Durch Kochen mit viel Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt worden, lässt sich der Niederschlag lösen. — *Kohlensaurer Baryt* fällt nicht rasch, aber bei langer Einwirkung vollständig. — *Weinsteinsäure* hindert die Fällung durch Ammon (Unterschied von Yttererde), aber nicht die durch Kali. — *Unterschwefligsaures Natron* fällt beim Kochen mit sehr concentrirten Lösungen nicht. Der niederfallende Schwefel reiss nur geringe Mengen des Salzes mit nieder. — Leitet man in eine mit essigsaurem Natron versetzte nicht zu saure Ceroxydullösung *Chlor* oder fügt man *unterchlorigsaures Natron* zu, so schlägt sich alles Cer (frei von Didym und Lanthan) als hellgelbes Cersuperoxyd nieder (Popp). — Löst man ein Ceroxydulsalz in Salpetersäure unter Zufügen eines gleichen Volums Wasser, fügt eine geringe Menge Bleihyperoxyd zu und kocht einige Minuten, so färbt sich die Lösung, auch wenn nur geringe Mengen Cer zugegen, gelb. Verdampft man diese Lösung zur Trockne und erhitzt den Rückstand bis zum Entweichen eines Theiles der Säure, so löst mit Salpetersäure angesäuertes Wasser kein Cer (wohl aber demselben etwa beigemengtes Didym- und Lanthanoxyd) (Gibbs).

Ceroxydlösungen werden durch *kohlensauren Baryt* schon in der Kälte gefällt, — *unterschwefligsaures Natron* fällt eine Lösung von salpetersaurem Ceroxyd. — *Borax* und *Phosphorsalz* lösen Ceroxyde in der äusseren Flamme zu rothgelben Perlen (Unterschied von den früher besprochenen Erden), die Färbung vermindert sich — oft bis zum Verschwinden — beim Erkalten. In der inneren Flamme erhält man farblose Perlen.

8. **Lanthanoxyd.** Begleitet in der Regel das Ceroxydul. Es ist weiss, beim Glühen an der Luft unveränderlich (Unterschied von Ceroxydul), verwandelt sich in Berührung mit kaltem Wasser langsam, mit heissem rasch in milchweisses Hydrat. Oxyd wie Oxydhydrat bläuen geröthetes Lackmuspapier, lösen sich in siedender Salmiaklösung, desgleichen in verdünnten Säuren. Das Lanthanoxyd steht somit der Magnesia nahe. Die Salze sind farblos, die gesättigte Lösung des schwefelsauren Lanthanoxys in kaltem Wasser scheidet schon bei 30° C. einen Theil des

Salzes ab (Unterschied von Ceroxydul). *Schwefelsaures Kali*, *Oxalsäure*, *kohlensaurer Baryt* liefern die beim Ceroxydul erwähnten Reactionen. — *Kali* fällt im Ueberschuss unlösliches, an der Luft sich nicht bräunendes Hydrat. — *Ammon* fällt basische Salze, welche beim Auswaschen milchig durchs Filter gehen. — Der durch kohlensaures Ammon entstehende Niederschlag löst sich gar nicht im Ueberschuss des Fällungsmittels (Unterschied von CeO). Uebersättigt man eine kalte verdünnte Lösung von essigsaurem Lanthanoxyd mit Ammon, wäscht den schleimigen Niederschlag mehrmals mit kaltem Wasser und fügt etwas gepulvertes *Jod* hinzu, so entsteht eine allmählich die ganze Masse durchdringende Blaufärbung (charakteristischer Unterschied des Lanthans von den anderen Erden).

9. *Didymoxyd*. Begleitet mit dem Lanthanoxyd das Ceroxydul. Nach starkem Glühen weiss, mit Salpetersäure befeuchtet und schwach geglüht dunkelbraun, bei starkem Glühen wieder weiss. Verwandelt sich, mit Wasser in Berührung, langsam in Hydrat, zieht rasch Kohlensäure an, reagirt nicht alkalisch, löst sich leicht in Säuren. Die concentrirten Lösungen haben röthliche oder schwachviolette Farbe. Das salpetersaure Didymoxyd geht beim Erhitzen zunächst in ein basisches Salz ($4 DiO, NO_3 + 5 aq.$) über (Unterschied von Lanthan), welches in der Hitze wie in der Kälte grau ist (Unterschied von Erbin). Das Chlordidym ist nicht flüchtig. Die gesättigte Lösung des schwefelsauren Salzes scheidet, nicht bei $30^\circ C.$, wohl aber beim Kochen Salz ab. *Kali* fällt im Ueberschuss unlösliches, an der Luft sich nicht veränderndes Hydrat. — *Ammon* fällt basisches Salz, nicht in Ammon, aber etwas in Chlorammonium löslich. — *Kohlensaure Alkalien* fallen reichlich, der Niederschlag löst sich nicht im Ueberschuss, auch nicht des kohlensauren Ammons (Unterschied von Ceroxydul), aber etwas in concentrirter Salmiaklösung. — *Oxalsäure* fällt fast vollständig, der Niederschlag löst sich schwer in kalter Salzsäure, wohl aber beim Erhitzen. — *Kohlensaurer Baryt* fällt das Didymoxyd aus seinen Lösungen langsam (langsamer als Ceroxydul und Lanthanoxyd) und nie vollständig. Eine concentrirte Lösung von *schwefelsaurem Kali* fällt Didymlösungen langsamer und weniger vollständig als Ceroxydullösungen. Der Niederschlag löst sich nicht in einer Auflösung von schwefelsaurem Kali, auch nicht in Wasser (Delafontaine), wohl aber — wenn auch schwer — in heisser Salzsäure. — *Unterschwefligsaures Natron* fällt Didymlösungen nicht. — Mit *Borax* liefert Didymoxyd in beiden Flammen ein fast farbloses, nur bei grösseren Mengen schwach amethystrothes Glas. — *Phosphorsalz* löst in der Reductionsflamme zur amethystrothen, ins Violette spielenden Perle, mit *Soda* in der äusseren Flamme erhält man eine grauweiße Masse (Unterschied von Mangan). Eine sehr verdünnte Lösung von salpetersaurem Didymoxyd zeigt zwei Absorptionsstreifen im continuirlichen Spectrum (Gladstone), in concentrirter Lösung zeigt es sieben (Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. 85. 395, — Delafontaine, Ann. d. Chem. u. Pharm. 135. 195); bei sehr concentrirten Lösungen kann man noch zwei bis drei sehr schwache Linien sehen (Delafontaine).

Zur Trennung des Cers von Lanthan und Didym kann man sich einer der folgenden Methoden bedienen: a. Man neutralisirt die Lösung der drei Basen, wenn sie sauer ist, annähernd, ohne dass jedoch eine bleibende Fällung eintreten darf, setzt eine genügende Menge von essigsaurem Natron und einen Ueberschuss von unterchlorigsaurem Natron zu und kocht einige Zeit; es fällt alsdann das Cer als Hyperoxyd nieder, während Lanthan und Didym gelöst bleiben (Popp, Ann. d. Chem. u. Pharm. 131. 360). b. Man fällt die Basen mit Kalilauge, vertheilt den ausgewaschenen Niederschlag in Kalilauge und leitet Chlor ein. Lanthan- und Didymoxyd lösen sich, Cerhyperoxyd bleibt zurück (Damour u. St. Claire Deville, Compt. rend. 59. 272). c. Man löst in starker überschüssiger Salpetersäure, kocht mit Bleihyperoxyd, verdampft die orangegebe Lösung zur Trockne und erhitzt den Rückstand bis zum Entweichen eines Theiles der Säure, behandelt

dann mit Wasser, welches durch Salpetersäure angesäuert ist, und trennt das ungelöst bleibende basische Ceroxydnitrat von der alles Lanthan und Didym enthaltenden Lösung (Gibbs, Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 396). Bei der letzten Methode ist zu beachten, dass bei weiterer Behandlung des Rückstandes wie der Lösung das hier wie dort anwesende Bleioxyd erst durch Schwefelwasserstoff zu entfernen ist. — Aus der nach einer oder der anderen Methode gewonnenen, das Lanthan und Didym enthaltenden Lösung fällt man (eventuell nach Abscheidung von Blei) die Basen mit oxalsaurem Ammon, führt die Oxalate durch Glühen in Oxyde über und behandelt diese mit schwacher Salpetersäure. War die frühere Cer-Abscheidung nicht vollständig, so bleibt jetzt noch der Rest als Oxyd zurück. Die Lösung verdampft man in einer Schale mit flachem Boden zur Trockne und erhitzt auf 400 bis 500°C. Die Salze schmelzen, Untersalpetersäure entweicht. Man behandelt mit heissem Wasser, welches das Nitrat des Lanthans löst, graues basisch-salpetersaures Didymoxyd zurücklassend. Durch Wiederholung der Operation des Abdampfens etc. gelingt es, beide Basen befriedigend zu trennen (Damour u. St. Claire Deville). Weniger vollständig gelingt die Trennung, wenn man Didym und Lanthan in Sulfate verwandelt, Wasser mit dem trocknen Salzgemenge bei 5 bis 6°C. sättigt und dann die Lösung auf 30°C. erwärmt, wobei sich das schwefelsaure Lanthanoxyd grossentheils abscheidet, das schwefelsaure Didymoxyd grossentheils gelöst bleibt.

10. Titansäure. Das Titan bildet zwei Oxyde, Titanoxyd (Ti_2O_3) und Titansäure (TiO_2). Letzterer begegnet man bei Analysen häufiger. Sie findet sich frei im Rutil und Anatas, in Verbindung mit Basen im Titanit, Titaneisen etc. Sie kommt in kleiner Menge in manchen Eisensteinen sowie in Thonen, überhaupt Silicaten, und in Folge dessen in Hochofenschlacken vor. Die kleinen kupferrothen Würfelchen, welche man in solchen zuweilen findet, sind Cyantitan-Stickstofftitan. Schwach gegläute Titansäure ist weiss, beim Erhitzen vorübergehend citronengelb werdend. Sehr stark gegläut kann sie, je nach der Darstellungsweise, gelblich-weiss, aber auch bräunlich werden. Sie ist unschmelzbar, unlöslich in Wasser, von 3,9 bis 4,25 specif. Gewicht. Das Titanchlorid ($TiCl_3$) ist eine farblose, flüchtige, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit. a. Verhalten zu Säuren, und Reactionen der sauren Titansäurelösungen. Die gegläute Titansäure löst sich nicht in Säuren, mit Ausnahme der Fluorwasserstoffsäure und der concentrirten Schwefelsäure. Dampf mit die Auflösung in Fluorwasserstoffsäure unter Zusatz von Schwefelsäure ab, so verflüchtigt sich kein Fluortitan (Unterschied von Kieselsäure). Mit saurem schwefelsaurem Kali liefert die Titansäure bei hinlänglich lange fortgesetztem Schmelzen eine klare Masse, welche sich in viel kaltem Wasser klar löst. — Das Titansäurehydrat löst sich sowohl feucht, als auch wenn es ohne Wärme getrocknet wurde, in verdünnten Säuren, namentlich Salzsäure und Schwefelsäure. — Alle Auflösungen der Titansäure in Salz- oder Schwefelsäure, namentlich aber die letzteren, scheiden, wenn sie in stark verdünntem Zustande *andauernd gekocht* werden, Titansäure als weisses, in verdünnten Säuren unlösliches Pulver aus. Viel freie Säure verzögert die Ausscheidung und vermindert die Menge des Niederschlages. Der aus der salzsauren Lösung abgeschiedene Niederschlag lässt sich zwar abfiltriren, geht aber beim Auswaschen — wenn man nicht eine Säure oder Salmiak zusetzt — milchig durchs Filter. Aus den Auflösungen der Titansäure in Salzsäure oder Schwefelsäure fällt *Kalilauge* Titansäurehydrat als im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen, voluminösen, weissen Niederschlag; ebenso verhalten sich *Ammon*, *Schwefelammonium* und *kohlensaurer Baryt*. Der Niederschlag ist, kalt gefällt und mit kaltem Wasser ausgewaschen, in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure löslich, Anwesenheit von Weinsteinsäure verhindert sein Entstehen. — *Ferrocyankalium* fällt die sauren Auflösungen der Titansäure dunkelbraun, *Galläpfelaufguss* anfangs bräunlich, bald orangeroth. Kocht man Titansäurelösungen mit *unterschwefligsaurem Natron*, so wird alle Titansäure ausgefällt. — *Metallisches Zink* oder *Zinn* veranlasst,

in Folge der Reduction der Titansäure zu Titanoxyd, nach einiger Zeit Blassviolett- bis Blaufärbung der Lösung, später scheidet sich ein blauer Niederschlag ab, welcher nach und nach weiss wird. Setzt man zu der blau gewordenen noch klaren Flüssigkeit Kalilauge oder Ammon, so scheidet sich blaues Titanoxydhydrat aus, welches allmählich unter Wasserzersetzung in weisses Titansäurehydrat übergeht. — Die Lösungen des Titanchlorids in Wasser zeigen, je nachdem sie kalt oder heiss bereitet sind, ganz abweichende Eigenschaften. Die kalt bereitete wird weder von Schwefelsäure, noch von Salzsäure oder Salpetersäure, wohl aber von Phosphorsäure, Arsensäure und Jodsäure niedergeschlagen, — kocht man sie aber nur einige Augenblicke, so wird sie schwach opalisirend und so modificirt, dass jetzt Salzsäure und Salpetersäure weisse, im Ueberschuss der Säuren nicht wieder lösliche Niederschläge hervorbringen, Schwefelsäure fällt gleichfalls, ein Ueberschuss löst aber den Niederschlag wieder auf. Die kalt bereitete Lösung enthält Titansäure, die durch Kochen modificirte Metatitansäure. Der Unterschied überträgt sich auch auf die Hydrate (R. Weber, Pogg. Ann. 120. 287.). b. Verhalten zu Alkalien. Frisch gefälltes Titansäurehydrat löst sich kaum irgend in Kalilauge. Schmelzt man Titansäure mit *Kalihydrat* und behandelt mit Wasser, so enthält die alkalische Lösung etwas mehr Titansäure. Beim Schmelzen mit *kohlensauren Alkalien* entstehen unter Austreibung von Kohlensäure neutrale titansaure Alkalien. Wasser zieht aus der Schmelze freies und kohlensaures Alkali aus, saures titansaures Alkali bleibt zurück, es löst sich in Salzsäure. — Mit Kohle gemengte Titansäure im *Chlorstrom* geglüht liefert flüssiges, flüchtiges, an der Luft stark rauchendes Titanchlorid. — *Phosphorsalz* löst in der äusseren Flamme die Titansäure leicht zu einem klaren, in der Wärme gelblichen, erkaltet farblosen Glase. Bringt man die Perle in eine gute Reductionsflamme, so erscheint sie nach längerer Einwirkung heiss gelb, halberkaltet roth, kalt violett. Die Reduction wird erleichtert durch Zusatz von etwas Zinn. Setzt man etwas Eisenvitriol zu, so erscheint die in der Reductionsflamme erzielte Perle blutroth.

11. **Tantalsäure.** Tantal bildet zwei Oxyde, TaO_2 und TaO_3 . Letzteres — die Tantalsäure — kommt im Tantalit, Yttrotantalit, Columbit und einigen anderen seltenen Mineralien vor. — Die Tantalsäure ist weiss, bleibt auch so beim Glühen (Unterschied von TiO_2). Die geglühte hat ein specif. Gewicht von 7 bis 8. Die Tantalsäure verbindet sich mit Säuren und mit Basen. a. Verhalten zu Säuren. Salzsäure und concentrirte Schwefelsäure lösen die geglühte Säure nicht. Mit saurem schwefelsaurem Kali schmilzt sie zu einer farblosen Schmelze (Unterschied von Ilmensäure) zusammen, behandelt man die Schmelze mit Wasser, so bleibt sie — mit Schwefelsäure verbunden — zurück (Unterschied, aber nur unvollständiges Trennungsmittel von Titansäure). In einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammon geglüht, geht die schwefelsaure Tantalsäure in reine über. Versetzt man eine Lösung von tantalsaurem Alkali mit Salzsäure im Ueberschuss, so löst sich der erst entstandene Niederschlag wieder zur opalisirenden Flüssigkeit. *Ammon* und *Schwefelammonium* fallen daraus Hydrat oder saures tantalsaures Ammon, Weinsäure hindert die Fällung. *Schwefelsäure* fällt aus der opalisirenden Lösung schwefelsaure Tantalsäure. — Säuert man tantalsaure Alkalien mit Salzsäure sehr stark an und bringt mit *Zink* in Berührung, so erhält man, selbst wenn man Schwefelsäure zufügt, keine oder nur eine geringe Bläuung, löst man aber festes Tantalchlorid in concentrirter Schwefelsäure, fügt Wasser und Zink zu, so färbt sich die Lösung blau, beim Stehen nicht braun werdend. b. Verhalten zu Alkalien. Mit *Kalihydrat* andauernd geschmolzen, bildet sich tantalsaures Kali. Die Schmelze löst sich in Wasser. — Mit *Natronhydrat* geschmolzen bildet sich eine trübe Schmelze. Mit wenig Wasser behandelt löst sich der Natronüberschuss, tantalsaures Natron — weil in Natronlauge unlöslich — bleibt gänzlich ungelöst, löst sich aber, nach Entfernung des Natronüberschusses, in Wasser. Natronlauge fällt das Salz aus dieser Lösung, bei langsamem Zusatz krystallinisch. Kohlensäure fällt aus der Lösung

der tantsauren Alkalien saure Salze, welche sich, mit einer Lösung von kohlen-saurem Natron gekocht, nicht lösen. — *Schwefelsäure* fällt aus der Lösung der tantsauren Alkalien, auch der verdünnten, schwefelsaure Tantsäure; — *Ferrocyan-kalium* und *Galläpfelinctur* fallen erst beim Ansäuern, jenes gelb, diese hellbraun. — Mit Kohle in reinem, trockenem *Chlorgas* geglüht, entsteht festes, gelbes, kry-stallinisch sublimirendes Tantalchlorid; enthält die Tantsäure Titansäure, so tritt gleichzeitig das an der Luft stark rauchende Titanchlorid auf. — *Phosphorsalz* löst die Tantsäure zur farblosen Perle, welche auch heiss so erscheint (Unterschied von Ilmensäure), in der inneren Flamme so bleibt und bei Eisenvitriolzusatz nicht blutroth wird (Unterschied von Titansäure).

12. **Niobige Säure** (Unterniobsäure). Das Niob bildet zwei Oxyde, die niobige Säure (Nb_2O_5) und die Niobsäure (NbO_2). Erstere findet sich im Columbit, Samarskit etc., selten. — Sie ist weiss, beim Glühen vorübergehend gelb werdend (Unter-schied von Tantsäure), specif. Gewicht 4,6 bis höchstens 6,5 (Unterschied von Tantsäure). — Die niobige Säure verbindet sich mit Säuren und mit Basen. a. Saure Lösungen der niobigen Säure. Concentrirte Schwefelsäure löst die Säure beim Erwärmen, bei Zusatz von viel kaltem Wasser erfolgt klare Lö-sung, aus der sich in der Kälte allmählich, beim Sieden rasch die niobige Säure verbunden mit Schwefelsäure niederschlägt. Aus dem Niederschlage lässt sich durch Waschen mit kohlen-saurem Ammon, dann mit sehr verdünnter Salzsäure, das Hydrat, durch Glühen in einer Atmosphäre von kohlen-saurem Ammon die Säure erhalten. Ammon und *Schwefelammonium* fallen saures niobigsäures Am-mon. — Saures schwefelsaures Kali löst beim Schmelzen leicht zur farblosen Schmelze (Unterschied von Ilmensäure), beim Behandeln der Schmelze mit heissem Wasser bleibt schwefelsaure niobige Säure ungelöst. b. Alkalische Lösun-gen. Die Säure schmilzt mit *Kalihydrat* zur klaren, in Wasser löslichen Masse, mit *Natronhydrat* zur trüben Schmelze. Wasser löst daraus den Natronüberschuss; nach Entfernung desselben löst sich das niobigsäure Natron in Wasser. Aehnlich verhält sich kohlen-saures Natron beim Schmelzen. Natronlauge scheidet aus der Wasserlösung bei langsamem Zusatz krystallisirtes, niobigsäures Natron aus. Die Lösungen der niobigsäuren Alkalien trüben sich nicht beim Sieden, *Schwe-felsäure* fällt daraus beim Kochen alle niobige Säure, *Salmiak* fällt minder voll-ständig, *Salzsäure* fällt, der Niederschlag löst sich nicht im Ueberschuss (Unter-schied von Titansäure und Tantsäure). Fügt man nach Zusatz der Salzsäure *Zink* zu, so nimmt die abgeschiedene niobige Säure erst eine blaue, allmählich eine braune Färbung an (Unterschied von Tantsäure), *Kohlensäure* fällt saures Alkalisalz, in kochender verdünnter Lösung von kohlen-saurem Natron löslich (Trennungsmittel von Tantsäure), *Ferrocyankalium* fällt nicht, beim Ansäuern dun-keelbraun, — *Galläpfelinctur* fällt nicht, beim Ansäuern tief orangeroth.

Beim Behandeln der mit Kohle gemischten Säure im *Chlorstrom* erhält man weisses festes Nb_2Cl_5 und gelbes festes, etwas flüchtigeres $NbCl_3$. — *Phosphorsalz* löst reichlich, die in der äusseren Flamme erhaltene Perle erscheint, auch so lange sie heiss ist, farblos (Unterschied von Ilmensäure), die in der inneren Flamme zu erzielende Perle hat je nach der Darstellungsweise der niobigen Säure und der Menge, welche zugesetzt worden, eine violette, blaue oder braune, bei Eisenvitriol-zusatz rothe Farbe.

13. **Ilmensäure**. Der niobigen Säure sehr nahe stehende Säure, beglei-tet letztere fast immer in den sogenannten Niobmineralien (Columbit, Samars-kit, Pyrochlor, Yttrilmenit etc.), in denen ausserdem häufig auch noch Tantal-säure vorkommt. Die Ilmensäure ist erst in der allernuesten Zeit von Hermann (Journ. f. prakt. Chem. 95. 65) als eine von der niobigen Säure verschiedene Säure mit Bestimmtheit erkannt worden. Die Hauptunterscheidungsmerkmale sind folgende: Das specif. Gewicht des Niobs = 6,27 — 6,67, das des Ilmeniums

= 3,63, — das specifische Gewicht der niobigen Säure im Mittel 5,00, das der Ilimensäure 3,81. — Mit Phosphorsalz gibt Ilimensäure in der äusseren Flamme ein Glas, das, so lange es noch heiss ist, goldgelb gefärbt erscheint, bei der Abkühlung aber farblos wird. In der inneren Flamme wird das Glas braun, und zwar viel leichter und schneller, als das mit niobiger Säure gebildete. Gläser von blauer und violetter Farbe lassen sich mit Ilimensäure nicht hervorbringen. Das Hydrat der Ilimensäure löst sich, mit sehr viel starker Salzsäure zusammengebracht, schon in der Kälte und zwar zu einer goldgelben Flüssigkeit (das der niobigen Säure löst sich erst bei 60° und zwar zur farblosen Flüssigkeit). Das durch Schwefelsaures Kali gefällte sogenannte B-Sulfat der Ilimensäure löst sich beim Kochen mit viel Salzsäure und Wasser, das der niobigen Säure kaum. — Die Unterschiede sind meist der Art, dass sie nur bei Innehaltung bestimmter Gewichtsverhältnisse deutlich hervortreten. — Auf Hermann's Verfahren, Tantal-säure, niobige Säure und Ilimensäure zu trennen (a. a. O. S. 70), kann ich hier, da auch bei diesen viel von dem Einhalten genauer Gewichtsverhältnisse abhängt, nur hinweisen.

Die Art, in welcher man am besten verfährt, um viele, ja möglichenfalls alle Glieder der ganzen dritten Gruppe neben einander zu entdecken, wird unten, im dritten Abschnitte der zweiten Abtheilung, besprochen werden.

§. 105.

Vierte Gruppe.

Häufiger vorkommende Glieder: Zinkoxyd, Manganoxydul, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Eisenoxydul, Eisenoxyd.

Seltener vorkommende Glieder: Uranoxyd, Thalliumoxydul, Indiumoxyd, Oxyde des Vanadiums.

Eigenschaften der Gruppe. Die Lösungen der Oxyde der vierten Gruppe werden durch Schwefelwasserstoff, wenn sie eine freie stärkere Säure enthalten, gar nicht, wenn sie neutral sind, entweder ebenfalls nicht oder nur unvollständig, wenn sie aber alkalisch sind, oder wenn statt des Schwefelwasserstoffs ein alkalisches Schwefelmetall angewendet wird, vollständig gefällt *). Die entstehenden Niederschläge, die den Oxyden entsprechenden Schwefelmetalle, sind in Wasser unlöslich, in verdünnten Säuren zum Theil leicht, zum Theil (Schwefelnickel und Schwefelkobalt) sehr schwer löslich, in alkalischen Schwefelmetallen zum Theil nicht, zum Theil unter gewissen Umständen ein wenig (Nickel) oder auch vollständig (Vanadium) löslich. — Die Oxyde der vierten Gruppe unterscheiden sich somit von denen der ersten und zweiten Gruppe dadurch, dass ihre Lösungen durch Schwefelammonium gefällt werden, — von denen der dritten Gruppe aber dadurch, dass die durch Schwefelammonium hervorgerufenen Niederschläge Schwefelmetalle und nicht, wie es bei Thonerde, Chromoxyd etc. der Fall, Oxydhydrate sind.

*) Das ganz eigenthümliche Verhalten der Vanadsäure zu Schwefelammonium siehe Seite 144.

Besondere Reactionen der häufiger vorkommenden Oxyde.

§. 106.

a. **Zinkoxyd** (ZnO).

1. Das metallische Zink ist bläulich weiss, stark glänzend, überzieht sich an der Luft mit einer dünnen Schicht von basisch kohlensaurem Zinkoxyd. Es ist von mittlerer Härte, zwischen 100° bis 150° C. dehnbar, sonst mehr oder weniger spröde, schmilzt auf der Kohle vor dem Löthrohr leicht, kommt später ins Sieden, verbrennt mit bläulichgrüner Flamme, die Luft mit weissem Rauch erfüllend, die Kohle mit Oxyd beschlagend. — Das Zink löst sich in verdünnter Salz- und Schwefelsäure unter Entwicklung von Wasserstoffgas, in verdünnter Salpetersäure unter Stickoxydul-, in concentrirter unter Stickoxyd-Entbindung.

2. Das Zinkoxyd und sein Hydrat sind weisse, in Wasser unlösliche, in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure leicht lösliche Pulver. Das Zinkoxyd wird beim Erhitzen citronengelb, beim Erkalten wieder weiss. Vor dem Löthrohre geglüht, leuchtet es mit starkem Glanze.

3. Die Salze des Zinkoxyds sind farblos, theils in Wasser, theils in Säuren löslich. Die in Wasser löslichen neutralen Salze röthen Lackmus und werden, mit Ausnahme des Zinkvitriols, der schwache Glühhitze verträgt, beim Erhitzen leicht zersetzt. Chlorzink ist in Rothglühhitze flüchtig.

4. *Schwefelwasserstoff* fällt aus neutralen Zinklösungen einen Theil des Zinks als weisses, wasserhaltiges Schwefelzink (ZnS). — In sauren Auflösungen entsteht kein Niederschlag, wenn die anwesende freie Säure eine der stärkeren ist; aus einer Auflösung von Zinkoxyd in Essigsäure dagegen wird, auch wenn die Säure vorwaltet, alles Zink ausgefällt.

5. *Schwefelammonium* fällt aus neutralen, ebenso wie Schwefelwasserstoff aus alkalischen Lösungen alles Zink als wasserhaltiges Schwefelzink in Gestalt eines weissen Niederschlages. Salmiak begünstigt die Abscheidung wesentlich. Aus sehr verdünnten Lösungen scheidet sich der Niederschlag erst bei längerem Stehen ab. Derselbe wird weder von überschüssigem Schwefelammonium noch von Kali oder Ammon gelöst; Salzsäure, Salpetersäure und verdünnte Schwefelsäure nehmen ihn leicht, Essigsäure nimmt ihn nicht auf.

6. *Kali* und *Natron* fallen aus Zinklösungen Zinkoxydhydrat (ZnO , HO) in Form eines weissen, gallertartigen Niederschlages, der von einem Ueberschuss der Fällungsmittel leicht und vollständig gelöst wird. Kocht man diese alkalischen Lösungen, so bleiben sie, wenn sie concentrirt sind, unverändert, sind sie aber verdünnt, so scheidet sich fast alles Zinkoxyd als weisser Niederschlag ab. Chlorammonium fällt die alkalischen Zinkoxydlösungen nicht.

7. *Ammon* bewirkt in Zinkoxydlösungen, wenn sie keinen grossen Ueberschuss an freier Säure enthalten, ebenfalls einen Niederschlag von Zinkoxydhydrat, welcher sich im Ueberschusse des Fällungsmittels leicht löst. Die concentrirte Lösung trübt sich beim Vermischen mit Wasser. Kocht man die concentrirte Lösung, so scheidet sich ein Theil, kocht man die verdünnte, so scheidet sich alles Zinkoxyd aus.

8. *Kohlensaures Natron* bewirkt einen im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag von basisch kohlensaurem Zinkoxyd $[3(\text{ZnO}, \text{HO} + 2(\text{ZnO}, \text{CO}_2) + 4\text{aq.}]$. Ammonsalze in grossem Ueberschusse verhindern seine Entstehung.

9. *Kohlensaures Ammon* bewirkt denselben Niederschlag wie kohlensaures Natron, mehr zugesetztes kohlensaures Ammon löst ihn wieder auf. Aus der verdünnten Lösung schlägt sich beim Kochen Zinkoxyd nieder.

NB. Enthalten Zinkoxydlösungen nicht flüchtige organische Säuren, so werden die Fällungen durch reine und kohlensaure Alkalien beeinträchtigt oder verhindert. Zucker aber hindert die Fällungen nicht.

10. *Kohlensaurer Baryt* fällt in der Kälte kein Zinkoxyd aus den wässerigen Lösungen der Zinkoxydsalze, mit Ausnahme des schwefelsauren Zinkoxyds.

11. *Ferrocyankalium* fällt Ferrocyanzink ($2\text{Zn}, \text{Cfy}$) als weissen schleimigen, im Ueberschuss des Fällungsmittels etwas, in Salzsäure nicht löslichen Niederschlag.

12. *Ferridcyankalium* fällt Ferridcyanzink ($3\text{Zn}, \text{Cfdy}$) als bräunlich pomeranzengelben, in Salzsäure wie auch in Ammon löslichen Niederschlag.

13. Zinkoxyd oder ein Zinkoxydsalz mit *kohlensaurem Natron* gemengt und der *Reductionsflamme* ausgesetzt, beschlägt die Kohle mit einem so lange er heiss ist gelben, beim Erkalten weiss werdenden Anflug von Zinkoxyd. Derselbe wird erzeugt, indem sich das reducirte metallische Zink im Entstehungsmoment verflüchtigt und bei seinem Durchgange durch die äussere Flamme wieder oxydirt.

14. Wird Zinkoxyd oder ein Zinksalz mit *salpetersaurer Kobaltoxydlösung* befeuchtet und in der Löthrohrflamme erhitzt, so erhält man eine ungeschmolzene, schön grün gefärbte Verbindung von Zinkoxyd mit Kobaltoxydul. Befeuchtet man daher bei dem in 13. beschriebenen Versuche die Kohle in der Nähe des Grübchens mit Kobaltlösung, so erscheint der Beschlag nach dem Erkalten grün.

§. 107.

b. Manganoxydul (MnO).

1. Das metallische Mangan ist weissgrau, wenig glänzend, sehr hart, spröde, höchst strengflüssig. Es oxydirt sich schnell an der Luft und — unter Wasserstoffentwicklung — in Wasser und zerfällt zu einem

schwarzgrünen Pulver. In Säuren löst es sich leicht, die Lösungen enthalten Oxydul.

2. Das Manganoxydul ist hellgrün, sein Hydrat weiss. Beide ziehen Sauerstoff aus der Luft an und werden, indem das Oxydul in Oxyduloxyd übergeht, braun. In Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure sind sie leicht löslich. — Die höheren Oxyde des Mangans lösen sich ohne Ausnahme beim Erhitzen mit Salzsäure unter Chlorentwicklung zu Chlorür, beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure unter Sauerstoffentwicklung zu schwefelsaurem Oxydul.

3. Die Manganoxydulsalze sind farblos oder blassroth, theils in Wasser, theils in Säuren löslich. Die in Wasser löslichen zersetzen sich mit Ausnahme des schwefelsauren Manganoxyduls beim Glühen leicht. Ihre Lösungen verändern Pflanzenfarben nicht.

4. *Schwefelwasserstoff* schlägt saure Manganoxydullösungen nicht, neutrale ebenfalls nicht oder nur höchst unvollständig nieder.

5. *Schwefelammonium* fällt aus neutralen Lösungen, ebenso wie Schwefelwasserstoff aus alkalischen, alles Mangan als wasserhaltiges Schwefelmangan (MnS) in Form eines bei geringen Mengen gelblich-weiss, bei grösseren hellfleischroth erscheinenden, an der Luft dunkelbraun werdenden, in Schwefelammonium und Alkalien unlöslichen, in Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure leicht löslichen Niederschlages. Die Abscheidung desselben wird durch Zusatz von Salmiak wesentlich begünstigt. Aus sehr verdünnten Lösungen scheidet sich der Niederschlag erst nach längerem Stehen an einem warmen Orte aus. Ist Ammon und Schwefelammonium in beträchtlichem Ueberschuss vorhanden, so geht der fleischfarbene hydratische Niederschlag oft schon in der Kälte, rasch beim Kochen in grünes wasserfreies Mangansulfür über. Salmiak beeinträchtigt oder verhindert diesen Uebergang. — Lösungen, welche viel freies Ammon enthalten, neutralisire man vor der Fällung mit Schwefelammonium fast mit Salzsäure.

6. *Kali*, *Natron* und *Ammon* bewirken weissliche Niederschläge von Manganoxydulhydrat (MnO,HO), welche in Berührung mit der Luft bald bräunlich, endlich dunkel schwarzbraun werden, indem das Oxydulhydrat durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Atmosphäre in Oxyduloxydhydrat übergeht. Ammon und kohlen-saures Ammon lösen den Niederschlag nicht auf, Salmiak aber verhindert die Fällung durch Ammon gänzlich, die durch Kali theilweise. Von schon gebildeten Niederschlägen werden von Salmiaksolution nur diejenigen Theile aufgelöst, welche sich noch nicht höher oxydirt haben. Die Lösung des Oxydulhydrats in Salmiak beruht auf der Neigung der Manganoxydulsalze mit Ammonsalzen Doppelsalze zu bilden. Die ammoniakalischen Lösungen dieser Doppelsalze werden an der Luft braun und setzen dunkelbraunes Manganoxyduloxydhydrat ab.

NB. Nicht flüchtige organische Säuren können die Fällung des Manganoxyduls durch Alkalien (oder auch kohlen-saure Alkalien) beeinträch-

tigen oder auch verhindern. Zucker beeinträchtigt oder hindert die Fällungen durch ätzende nicht aber die durch kohlen saure Alkalien.

7. *Ferrocyankalium* fällt aus Manganoxydullösungen Manganferrocyanür (2 Mn, Cfy) als röthlich weissen, in Salzsäure löslichen Niederschlag.

8. *Ferridcyankalium* fällt aus Manganoxydullösungen Manganferridcyanür (3 Mn, Cfdy) als braunen, in Salzsäure und in Ammon nicht löslichen Niederschlag.

9. Tröpfelt man auf *Bleihyperoxyd* oder *Mennige* etwas einer Manganoxydul enthaltenden chlorfreien Flüssigkeit, fügt chlorfreie Salpetersäure zu, kocht und lässt absitzen, so erscheint die Flüssigkeit — durch entstandene Uebermangansäure (Hoppe-Seyler) — tief roth.

10. *Kohlensaurer Baryt* fällt das Manganoxydul aus den wässerigen Lösungen seiner Salze bei kalter Digestion nicht. Eine Ausnahme bildet nur das schwefelsaure Manganoxydul.

11. Wird irgend eine Manganverbindung, fein zertheilt, mit 2 bis 3 Thln. *Soda* am Platindraht oder auf einem von unten zu erhitzenden Platinblechstreifen in der äusseren Gas- oder Löthrohrflamme geschmolzen, so entsteht mangansaures Natron (NaO, MnO_3), welches die Probe, so lange sie heiss ist, grün, nach dem Erkalten aber, wobei sie zugleich unklar wird, blaugrün erscheinen lässt. Diese Reaction gibt die kleinsten Mengen Mangan zu erkennen.

12. *Borax* und *Phosphorsalz* lösen in der äusseren Gas- oder Löthrohrflamme Manganverbindungen zu klaren, violettrothen Gläsern auf, welche beim Erkalten amethystroth erscheinen und in der inneren Flamme, in Folge einer Reduction des Oxyds zu Oxydul, ihre Farbe verlieren. Das Boraxglas erscheint bei grossem Gehalt an Manganoxyd schwarz, das Phosphorsalzglas aber verliert seine Durchsichtigkeit niemals. Letzteres wird in der inneren Flamme weit leichter farblos als ersteres.

§. 108.

c. *Nickeloxydul* (Ni O).

1. Das metallische Nickel ist im geschmolzenen Zustande gelbweiss ins Graue spielend, glänzend, hart, dehnbar, strengflüssig; es oxydirt sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht, beim Glühen langsam, wird vom Magnete angezogen und kann selbst magnetisch werden. Es löst sich in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure beim Erwärmen langsam unter Entwicklung von Wasserstoffgas, in Salpetersäure löst es sich leicht. Die Lösungen enthalten Nickeloxydul.

2. Das Nickeloxydulhydrat ist hellgrün, an der Luft unveränderlich. Es geht beim Weissglühen in grünes Nickeloxydul über. Beide lösen sich in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure leicht. — Das octaëdrisch krystallisirende Nickeloxydul dagegen löst sich nicht in Säuren, wird aber von schmelzendem saurem schwefelsaurem Kali aufgenommen. — Das Nickeloxyd (Ni_2O_3) ist schwarz, in Salzsäure unter Chlorentwicklung zu Chlorür löslich. Bei schwachem Glühen von sal-

petersaurem Nickeloxydul erhält man ein etwas Oxyd enthaltendes Oxydul von graugrüner Farbe.

3. Die Salze des Nickeloxyduls sind im wasserfreien Zustande meist gelb, im wasserhaltigen grün, die Lösungen derselben sind hellgrün. Die löslichen neutralen Salze röthen Lackmus schwach und zersetzen sich beim Glühen.

4. *Schwefelwasserstoff* schlägt die Lösungen der Nickeloxydulsalze mit starken Säuren bei Anwesenheit freier Säure nicht nieder, bei Abwesenheit freier Säure scheidet sich allmählich ein kleiner Theil des Nickels als schwarzes Schwefelnickel (NiS) aus. — Essigsäures Nickeloxydul wird bei Anwesenheit freier Essigsäure nicht oder kaum gefällt, bei Abwesenheit freier Säure scheidet sich bei längerer Einwirkung des Schwefelwasserstoffs der grösste Theil des Nickels aus.

5. *Schwefelammonium* bewirkt in neutralen, ebenso wie Schwefelwasserstoff in alkalischen Lösungen einen schwarzen Niederschlag von wasserhaltigem Schwefelnickel (NiS), der in Schwefelammonium, namentlich wenn es freies Ammon enthält, nicht ganz unlöslich ist, daher die Flüssigkeit, aus welcher er sich abgesetzt hat, meist eine bräunliche Farbe zeigt. Chlorammonium, mehr noch essigsäures Ammon, begünstigt die Ausfällung aufs Wesentlichste. Essigsäure nimmt das Schwefelnickel kaum, Salzsäure sehr schwierig, Königswasser aber beim Erwärmen leicht auf.

6. *Kali* und *Natron* bewirken einen hellgrünen, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlöslichen, an der Luft und beim Kochen (auch bei Weingeistzusatz) unveränderlichen Niederschlag von Nickeloxydulhydrat ($\text{NiO}, \text{H}_2\text{O}$). Kohlensäures Ammon löst denselben — nach dem Auswaschen — zu einer grünlich-blauen Flüssigkeit auf, aus der Kali oder Natron den Nickelgehalt als apfelgrünes Nickeloxydulhydrat fällt.

7. *Ammon*, in geringer Menge zu Nickeloxydullösungen gesetzt, bewirkt eine geringe grünliche Trübung; bei grösserem Zusatz löst sich dieselbe leicht zu einer blauen, Nickeloxydul-Ammon enthaltenden Flüssigkeit auf. Kali oder Natron fällt aus dieser Lösung Nickeloxydulhydrat. In Lösungen, welche Ammonsalze oder freie Säure enthalten, bringt Ammon keine Trübung hervor.

NB. Die Anwesenheit nicht flüchtiger organischer Säuren, wie auch die von Zucker, verhindert oder beeinträchtigt die Fällung der Nickeloxydullösungen durch Alkalien.

8. *Ferrocyankalium* fällt aus Nickeloxydulsalzlösungen Ferrocyanickel ($2 \text{ Ni}, \text{Cfy}$) als grünlichweissen, in Salzsäure nicht löslichen Niederschlag.

9. *Ferridcyankalium* fällt gelbbraunliches, in Salzsäure nicht lösliches Ferridcyanickel ($3 \text{ Ni}, \text{Cfdy}$).

10. *Cyankalium* bewirkt einen gelblichgrünen Niederschlag von Cyannickel (NiCy), der von einem Ueberschuss des Fällungsmittels leicht zu einer bräunlichgelben, an der Luft nicht dunkler werdenden

Lösung von Cyannickel-Cyankalium ($\text{NiCy} + \text{KCy}$) aufgenommen wird. Schwefelsäure und Salzsäure fällen, bei grösserer Verdünnung erst nach einiger Zeit, indem sie das Cyankalium zersetzen, aus dieser Lösung wiederum Cyannickel, welches in einem Ueberschusse dieser Säuren in der Kälte sehr schwer löslich, beim Kochen leichter löslich ist.

11. *Kohlensaurer Baryt* fällt bei kalter Digestion das Nickeloxydul nicht aus den wässerigen Lösungen seiner Salze, mit Ausnahme des schwefelsauren Nickeloxyduls.

12. *Salpetrigsaures Kali* unter Zusatz von Essigsäure fällt selbst concentrirte Nickellösungen nicht. Enthalten aber die Lösungen Kalk, Baryt oder Strontian, so entstehen in nicht zu verdünnten Lösungen gelbe krystallinische Niederschläge von salpetrigsaurem Nickeloxydul-Kalk etc., welche sich in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter zu einer grünen Flüssigkeit lösen (Künzel, — O. L. Erdmann).

13. *Borax* und *Phosphorsalz* lösen Nickeloxydulverbindungen in der äusseren Flamme zu klaren Gläsern auf. Das Boraxglas ist heiss violett, erkaltet rothbraun, das Phosphorsalzglas ist heiss röthlich bis braunroth, erkaltet gelb oder röthlichgelb. In der inneren Flamme bleibt das Phosphorsalzglas unverändert, das Boraxglas aber wird von reducirtem Nickel grau und trübe. Bei fortgesetztem Erhitzen vereinigt sich das Nickel, ohne zu einem Korn zu schmelzen, und das Glas wird farblos.

§. 109.

d. Kobaltoxydul (CoO).

1. Das metallische Kobalt ist im geschmolzenen Zustande stahlgrau, ziemlich hart, politurfähig, dehnbar, schwer schmelzbar, magnetisch; es oxydirt sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wohl aber beim Glühen, es verhält sich zu Säuren wie Nickel. Die Lösungen enthalten Kobaltoxydul.

2. Das Kobaltoxydul ist ein lichtbraunes, sein Hydrat ein blassrothes Pulver. Beide lösen sich leicht in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure. Das Kobaltoxyd (Co_2O_3) ist schwarz, in Salzsäure unter Chlorentwicklung zu Chlorür löslich.

3. Die Krystallwasser enthaltenden Kobaltoxydulsalze sind roth, die wasserfreien meist blau gefärbt. Die nicht zu concentrirten Lösungen derselben erscheinen hellroth bis zu bedeutender Verdünnung. Die löslichen neutralen Salze röthen Lackmus schwach und zersetzen sich in der Glühhitze; nur das schwefelsaure Kobaltoxydul verträgt mässiges Glühen. — Dampft man eine Lösung von Chlorkobalt ein, so geht gegen das Ende die hellrothe Farbe in eine blaue über, — bei Zusatz von Wasser entsteht wieder eine rothe Lösung.

4. *Schwefelwasserstoff* fällt die Lösungen der Kobaltoxydulsalze mit starken Säuren, wenn sie freie Säure enthalten, nicht; wenn sie neutral sind, schlägt sich allmählich ein Theil des Kobalts als schwarzes Schwe-

felkobalt (CoS) nieder. — Essigsaures Kobaltoxydul wird bei Anwesenheit freier Essigsäure nicht oder kaum, bei Abwesenheit freier Säure vollständig oder fast vollständig gefällt.

5. *Schwefelammonium* fällt aus neutralen, ebenso wie Schwefelwasserstoff aus alkalischen Lösungen alles Kobalt als schwarzes, wasserhaltiges Schwefelkobalt (CoS). Chlorammonium begünstigt die Ausfällung aufs Wesentlichste. Das Schwefelkobalt ist in Alkalien und Schwefelammonium unlöslich, in Essigsäure kaum löslich, in Salzsäure sehr schwer löslich, in Königswasser beim Erwärmen leicht löslich.

6. *Kali* und *Natron* bewirken in Kobaltlösungen blaue, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlösliche Niederschläge von basischen Kobaltsalzen. Dieselben werden an der Luft durch Sauerstoffaufnahme grün, beim Kochen gehen sie in blassrothes, meist durch gebildetes Oxyd missfarbig erscheinendes, alkalihaltiges Kobaltoxydulhydrat über. Setzt man vor dem Kochen Alkohol zu, so geht der Niederschlag rasch in dunkelbraunes Oxydhydrat über. Neutrales kohlen-saures Ammon löst die gefällten basischen Kobaltsalze oder das Kobaltoxydulhydrat nach dem Auswaschen vollständig zu intensiv gefärbten violettrothen Flüssigkeiten, in welchen etwas grössere Mengen von Kali oder Natron blaue Niederschläge hervorbringen, während die Flüssigkeiten noch violett bleiben.

7. *Ammon* bewirkt denselben Niederschlag wie Kali, ein Ueberschuss des Fällungsmittels löst ihn jedoch zu einer röthlichen, beim Stehen an der Luft unter Sauerstoffaufnahme braunroth werdenden Flüssigkeit, aus welcher bei Zusatz von Kali- oder Natronlauge ein Theil des Kobalts als blaues basisches Salz gefällt wird. In Lösungen, welche Ammonsalze oder freie Säure enthalten, entsteht bei Zusatz von Ammon kein Niederschlag.

NB. Die Anwesenheit von nicht flüchtigen organischen Säuren oder von Zucker beeinträchtigt oder verhindert die Fällung des Kobaltoxyduls durch Alkalien.

8. *Ferrocyankalium* fällt aus Kobaltoxydulsalzlösungen grünes, in Salzsäure nicht lösliches Kobaltferrocyanür (2 Co, Cfy).

9. *Ferridecyankalium* fällt braunrothes, in Salzsäure nicht lösliches Kobaltferridecyanür (3 Co, Cfdy).

10. Setzt man zu einer Kobaltlösung *Cyankalium*, so entsteht ein bräunlichweisser Niederschlag von Kobaltcyanür (Co Cy), der sich in überschüssiger Cyankaliumlösung leicht zu Cyankobalt-Cyankalium auflöst. Säuren fällen aus dieser Lösung Cyankobalt. Kocht man aber dieselbe mit überschüssigem Cyankalium und bei Anwesenheit freier Blausäure (bei Zusatz von einem oder zwei Tropfen Salzsäure), so bildet sich Kobaltidecyankalium ($\text{K}_3, \text{Co}_2 \text{ Cy}_6 = \text{K}_3 \text{ Ckdy}$), in dessen Lösung Säuren keine Fällung bewirken (wesentlicher Unterschied von Nickel). — Fügt man zu der noch unveränderten Auflösung des Cyankobalt-Cyankaliums salpetrigsaures Kali und Essigsäure, so färbt sich die Flüssigkeit in Folge der Bildung eines Nitrocyankobaltkaliums blutroth oder bei grosser Ver-

dünnung orangerosa. — Versetzt man die Auflösung des Cyankobalt-Cyankaliums mit Natronlauge und schüttelt, so färbt sie sich unter Sauerstoffaufnahme braun (wesentliche Unterschiede von Nickel, C. D. Braun).

11. *Kohlensaurer Baryt* verhält sich zu den Lösungen der Kobaltoxydulsalze wie zu denen des Nickeloxyduls.

12. Fügt man zu einer Kobaltoxydulauflösung *salpetrigsaures Kali* in nicht zu geringer Menge, dann Essigsäure bis zur stark sauren Reaction und stellt an einen gelinde warmen Ort, so scheidet sich bei concentrirteren Lösungen sehr bald, bei verdünnteren erst bei längerem Stehen alles Kobalt als salpetrigsaures Kobaltoxyd-Kali ($\text{Co}_2\text{O}_3, 3\text{KO}, 5\text{NO}_3, 2\text{HO}$) in Gestalt eines schön gelben krystallinischen Niederschlages ab. Die Bildungsweise desselben ist aus folgender Gleichung ersichtlich: $2(\text{CoO}, \text{SO}_3) + 6(\text{KO}, \text{NO}_3) + \bar{\text{A}} = \text{KO}, \bar{\text{A}} + 2(\text{KO}, \text{SO}_3) + \text{Co}_2\text{O}_3, 3\text{KO}, 5\text{NO}_3 + \text{NO}_2$. Der Niederschlag ist in reinem Wasser sehr merklich, in concentrirteren Lösungen der Kalisalze, wie in Weingeist nur wenig und bei Gegenwart von salpetrigsaurem Kali nicht löslich. Mit Wasser gekocht, löst er sich, jedoch nicht reichlich, zu einer rothen Flüssigkeit auf, die beim Erkalten klar bleibt und aus der Alkalien Kobaltoxydulhydrat fallen (Fischer, Aug. Stromeyer). Treffliche Reaction, ausgezeichnet zur Unterscheidung und Trennung des Nickels vom Kobalt.

13. *Borax* löst Kobaltverbindungen in innerer und äusserer Flamme zu klaren, prächtig blauen, bei Kerzenlicht violett, bei grossem Kobaltgehalt fast schwarz erscheinenden Gläsern auf. Diese Reaction ist ebenso charakteristisch als empfindlich. Phosphorsalz verhält sich ebenso, ist aber minder empfindlich.

§. 110.

e. Eisenoxydul (FeO).

1. Das metallische Eisen ist im reinen Zustande hell weissgrau (im kohlehaltigen mehr oder weniger grau), glänzend, hart, dehnbar, höchst strengflüssig, wird vom Magnet angezogen. In Berührung mit Luft und Feuchtigkeit bedeckt sich das Eisen mit Rost (Eisenoxydhydrat), beim Glühen an der Luft mit schwarzem Oxyduloxyd. — Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure lösen Eisen unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Enthält das Eisen Kohleneisen, so ist dem Wasserstoffgas Kohlenwasserstoff beigemischt. Die Lösungen enthalten Oxydul. Verdünnte Salpetersäure löst das Eisen in der Kälte unter Stickoxydulentwicklung zu salpetersaurem Oxydul, in der Wärme unter Stickoxydentwicklung zu salpetersaurem Oxyd; bei Kohleneisen enthaltendem Eisen entwickelt sich auch etwas Kohlensäure, und es bleibt eine braune, in Alkalien lösliche, humusartige Substanz, wenn Graphit zugegen, neben solchem, ungelöst.

2. Das Eisenoxydul ist ein schwarzes, sein Hydrat ein weisses, im feuchten Zustande unter Aufnahme von Sauerstoff schnell graugrün, endlich braunroth werdendes Pulver. Beide werden von Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure leicht gelöst.

3. Die Eisenoxydulsalze haben wasserfrei eine weisse, wasserhaltig eine grünliche Farbe; die Lösungen derselben erscheinen nur im concentrirten Zustande grünlich gefärbt. An der Luft nehmen letztere Sauerstoff auf und verwandeln sich unter Fällung basischer Oxydsalze in Oxyduloxysalze, Chlor oder Salpetersäure in Siedehitze verwandeln sie in Oxydsalze. Die löslichen neutralen Eisenoxydulsalze röthen Lackmus und werden beim Glühen zerlegt.

4. *Schwefelwasserstoff* schlägt durch stärkere Säuren saure Auflösungen von Eisenoxydulsalzen nicht, neutrale oder durch schwache Säuren angesäuerte ebenfalls nicht oder doch nur ganz unvollständig mit schwarzer Farbe nieder.

5. *Schwefelammonium* fällt aus neutralen, ebenso wie Schwefelwasserstoff aus alkalischen Lösungen alles Eisen als schwarzes, in Alkalien und alkalischen Schwefelmetallen unlösliches, in Salzsäure und Salpetersäure leicht lösliches, an der Luft durch Oxydation rothbraun werdendes wasserhaltiges Eisensulfür (FeS). Höchst verdünnte Eisenoxydullösungen werden durch Zusatz von Schwefelammonium grün gefärbt, erst bei längerem Stehen scheidet sich das Eisensulfür als schwarzer Niederschlag ab. Salmiak begünstigt die Ausfällung aufs Wesentlichste.

6. *Kali* und *Ammon* bewirken einen Niederschlag von Eisenoxydulhydrat (FeO, HO), der im ersten Augenblicke fast weiss erscheint, durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft aber nach sehr kurzer Zeit schmutzig grün, zuletzt rothbraun wird. Ammonsalze verhindern die Fällung durch Kali theilweise, die durch Ammon ganz. Aus solchen unter Mitwirkung von Ammonsalzen erhaltenen alkalischen Eisenoxydullösungen schlägt sich, wenn sie an der Luft stehen, Eisenoxyduloxhydridat und Eisenoxydhydrat nieder. Nicht flüchtige organische Säuren, Zucker etc. verhindern oder beeinträchtigen die Fällung der Eisenoxydulsalze durch Alkalien.

7. *Ferrocyankalium* bewirkt in Eisenoxydullösungen einen bläulich weissen Niederschlag von Kaliumeisenferrocyanür ($\text{K, Fe}_3, \text{Cfy}_2$), der durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft bald blau wird. Salpetersäure oder Chlor verwandeln ihn sogleich in Berlinerblau: $3(\text{K, Fe}_3, \text{Cfy}_2) + 4\text{Cl} = 3\text{KCl} + \text{FeCl} + 2(\text{Fe}_4\text{Cfy}_3)$.

8. *Ferridcyankalium* erzeugt einen prächtig blauen Niederschlag von Eisenferridcyanür (Fe_3Cfdy). Derselbe ist vom eigentlichen Berlinerblau in der Farbe nicht verschieden. Er ist in Salzsäure unlöslich, Kali aber zersetzt ihn mit Leichtigkeit. Bei sehr grosser Verdünnung der Eisenlösung bewirkt das Reagens nur eine dunkelblaugrüne Färbung.

9. *Schwefelcyankalium* verändert oxydfreie Eisenoxydullösungen in keiner Weise.

10. *Kohlensaurer Baryt* fällt die wässerigen Lösungen der Eisenoxydulsalze, mit Ausnahme des schwefelsauren Eisenoxyduls, in der Kälte nicht.

11. *Borax* löst Eisenoxydulverbindungen in der Oxydationsflamme zu gelben bis dunkelrothen Gläsern auf. Erkalte erscheinen dieselben farblos bis dunkelgelb. In der inneren Flamme werden die Perlen durch Reduction des gebildeten Oxyds zu Oxyduloxyd bouteillengrün. Phosphorsalz verhält sich ähnlich, die Farbe seines Glases nimmt beim Erkalten noch stärker ab, die Reductionerscheinungen treten weniger deutlich ein.

§. 111.

f. Eisenoxyd (Fe_2O_3).

1. Das natürlich vorkommende krystallisirte Eisenoxyd ist stahlgrau, es gibt, wie auch alles künstlich dargestellte, beim Zerreiben ein braunrothes Pulver. — Das Hydrat ist mehr rothbraun. Beide werden von Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure gelöst; das Hydrat leicht, das Oxyd schwerer, und erst bei längerem Erhitzen vollständig. — Das Eisenoxyduloxyd ($\text{FeO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$) ist schwarz, in Salzsäure zu Chlorür und Chlorid, in Königswasser zu Chlorid löslich.

2. Die neutralen wasserfreien Eisenoxydsalze sind fast weiss; die basischen Salze sind gelb oder rothbraun. Die Farbe der Auflösungen ist braungelb und wird beim Erhitzen rothgelb. Die löslichen neutralen Salze röthen Lackmus und zersetzen sich beim Erhitzen.

3. *Schwefelwasserstoff* bewirkt in durch stärkere Säuren sauren Lösungen eine milchig weisse Trübung von ausgeschiedenem Schwefel; gleichzeitig geht das Oxydsalz in ein Oxydulsalz über: $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3 + \text{HS} = 2(\text{FeO}, \text{SO}_3) + \text{HO}, \text{SO}_3 + \text{S}$. In neutralen Lösungen entsteht ausser der Schwefelausscheidung bei raschem Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser eine vorübergehende Schwärzung. Aus der Lösung von neutralem essigsaurem Eisenoxyd schlägt Schwefelwasserstoff den grössten Theil des Eisens nieder, bei Anwesenheit einer genügenden Menge freier Essigsäure dagegen scheidet sich nur Schwefel aus.

4. *Schwefelammonium* fällt aus neutralen, ebenso wie Schwefelwasserstoff aus alkalischen Lösungen alles Eisen als schwarzes wasserhaltiges, mit freiem Schwefel gemengtes Eisensulfür, (FeS): $\text{Fe}_2\text{Cl}_3 + 3\text{NH}_4\text{S} = 3\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{FeS} + \text{S}$. Bei grosser Verdünnung bewirkt das Reagens nur eine schwärzlich grüne Färbung der Flüssigkeit. Das fein zertheilte Eisensulfür setzt sich alsdann erst nach längerem Stehen ab. Salmiak begünstigt die Ausscheidung aufs Wesentlichste. Die Löslichkeitsverhältnisse des Eisensulfürs sind beim Eisenoxydul angeführt worden.

5. *Kali* und *Ammon* bewirken rothbraune, voluminöse, im Ueberschuss der Fällungsmittel wie auch in Ammonsalzen unlösliche Nieder-

schläge von Eisenoxydhydrat ($\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{HO}$). Nicht flüchtige organische Säuren oder Zucker verhindern, wenn sie in genügender Menge zugegen sind, die Fällung gänzlich.

6. *Ferrocyankalium* erzeugt auch bei sehr bedeutender Verdünnung einen prächtig blauen, in Salzsäure unlöslichen, durch Kali unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat zersetzbaren Niederschlag von Eisen-Ferrocyanid (Berlinerblau, $\text{Fe}_4, \text{Cfy}_3$): $2 (\text{Fe}_2\text{Cl}_3) + 3 (\text{Cfy}, 2\text{K}) = 6 \text{KCl} + \text{Fe}_4 \text{Cfy}_3$.

7. *Ferridcyankalium* färbt Eisenoxydlösungen dunkler rothbraun, bewirkt aber keinen Niederschlag.

8. *Rhodankalium* bringt in sauren Eisenoxydlösungen in Folge der Entstehung löslichen Eisenrhodanids eine höchst intensive blutrothe Färbung hervor. In Eisenoxydlösungen, welche mit essigsaurem Natron versetzt worden sind (und welche durch das entstandene essigsaure Eisenoxyd mehr oder weniger roth gefärbt sind), tritt die Bildung des die Flüssigkeit blutroth färbenden Eisenrhodanids erst ein, wenn viel Salzsäure zugesetzt wird. Das Nämliche ist der Fall, wenn die Lösung ein oxalsaures Salz enthält. — Mit Hülfe des Rhodankaliums lässt sich die Gegenwart des Eisenoxyds in Flüssigkeiten nachweisen, welche so verdünnt sind, dass kein anderes Reagens eine sichtbare Veränderung darin hervorbringt. Die entstandene rothe Färbung erkennt man in solchen Fällen am deutlichsten, wenn man das Proberöhrchen auf einen Bogen weisses Papier stellt und von oben hineinsieht. Die Empfindlichkeit der Reaction lässt sich noch etwas steigern, wenn man die Eisen enthaltende Lösung nach Zusatz von Salzsäure und von aus Krystallen frisch bereiteter Rhodankaliumlösung mit etwas Aether schwach schüttelt. Das Eisenrhodanid löst sich dann im Aether und die Aetherschicht erscheint daher mehr oder weniger roth gefärbt.

9. *Kohlensaurer Baryt* fällt schon in der Kälte alles Eisenoxyd als mit basischem Salz gemengtes Oxydhydrat.

10. Vor dem *Löthrohre* zeigen die Eisenoxydsalze dasselbe Verhalten wie die Oxydulverbindungen.

§. 112.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Betrachtet man das Verhalten der einzelnen Oxyde der vierten Gruppe zu Kalilauge, so liegt der Gedanke nahe, dass man mit Hülfe derselben das im Ueberschusse der Kalilauge lösliche Zinkoxyd leicht von den darin unlöslichen Oxyden müsse trennen können. — Führt man aber den Versuch aus, so ergibt sich leicht, dass mit dem Eisenoxyd, Kobaltoxydul etc. nicht ganz unerhebliche Antheile von Zinkoxyd niederfallen, so zwar, dass in dem alkalischen Filtrate dieses öfters nicht mehr nachzuweisen ist. Ganz unstatthaft würde vollends diese Methode sein, wenn gleichzeitig Chromoxyd

zugegen wäre, da sich kalische Lösungen von Zinkoxyd und von Chromoxyd gegenseitig ausfällen.

Betrachtet man ferner das Verhalten der einzelnen genannten Oxyde zu Salmiak und überschüssigem Ammon, so kommt man auch hierbei zu der Meinung, dass sich durch die genannten Mittel das Eisenoxyd müsse trennen lassen von Kobalt-, Nickel- und Manganoxydul sowie von Zinkoxyd. — Aber auch diese Methode, auf die gemengten Oxyde angewandt, ist ungenau, indem sich mit dem Eisenoxyd immer mehr oder weniger bedeutende Antheile der anderen Oxyde niederschlagen, so dass man bei Anwendung dieses Verfahrens kleine Mengen von Kobalt, Mangan etc. gänzlich übersehen kann.

Weit besser als mit Salmiak und Ammon lassen sich die übrigen Oxyde der vierten Gruppe von Eisenoxyd mittelst kohlen-sauren Baryts trennen, indem dieser das Eisenoxyd in der That frei von Zinkoxyd und Manganoxydul und, wenn man vor dem Zusatz des kohlen-sauren Baryts Chlorammonium zufügt, auch fast frei von Nickel- und von Kobaltoxydul niederschlägt. — Dasselbe Ziel, zu welchem man mit Hülfe des kohlen-sauren Baryts zu gelangen vermag — alleinige Abscheidung des Eisenoxyds in Form eines basischen Salzes — kann man auch auf andere Art erreichen, namentlich dadurch, dass man die Lösung, nachdem man einen etwaigen Säureüberschuss durch kohlen-saures Natron fast abgestumpft hat, mit essigsaurem Natron versetzt und kocht, — oder dadurch, dass man die hinlänglich verdünnte Flüssigkeit mit ziemlich viel Salmiak versetzt, vorsichtig kohlen-saures Ammon zufügt, bis die Flüssigkeit — bei noch saurer Reaction — anfängt trüblich zu werden, und dann kocht. In den beiden letzteren Fällen ist das ausgeschiedene basische Eisenoxydsalz heiss abzufiltriren.

Das Manganoxydul lässt sich von Kobalt- und Nickeloxydul sowie von Zinkoxyd zweckmässig trennen, indem man die gefällten Schwefelmetalle, nach dem Auswaschen, mit mässig verdünnter Essigsäure behandelt, welche, unter Zurücklassung der übrigen, das Schwefelmangan löst. — Fällt man alsdann die essigsaure Lösung mit Kalilauge, so genügt die kleinste Spur eines Niederschlages, das Mangan vor dem Löthrohre mit Soda zu erkennen. — Behandelt man die in Essigsäure unlöslichen Schwefelmetalle, nach dem Auswaschen, mit ganz verdünnter Salzsäure, so löst sich unter Zurücklassung von fast allem Schwefelnickel und Schwefelkobalt das Schwefelzink, und fällt man die zuvor zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs gekochte und stark eingengte Flüssigkeit jetzt mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge ohne Erwärmen, so lässt sich das Zink durch Schwefelwasserstoff im Filtrate jedenfalls nachweisen.

Trocknet man das Filter, welches das Schwefelnickel und Schwefelkobalt enthält, verbrennt es in einem kleinen Porzellanschälchen und prüft ein Theilchen des Rückstandes mit Borax vor dem Löthrohre in der inneren Flamme, so lässt sich das Kobalt auch neben dem Nickel meist mit Sicherheit erkennen; nicht ganz so einfach ist die Erkennung des

Nickels neben Kobalt. Sie gelingt am besten in der Weise, dass man den Rest des Rückstandes mit etwas Königswasser erhitzt, verdünnt, filtrirt, die Lösung bis auf einen kleinen Rest eindampft, mit salpetrigsaurem Kali in nicht zu geringer Menge versetzt, dann Essigsäure zufügt bis zur stark sauren Reaction, und an einem mässig warmen Orte längere Zeit, mindestens zwölf Stunden lang, stehen lässt. Es scheidet sich dann das Kobalt als salpetrigsaures Kobaltoxydkali ab; aus dem Filtrat kann das Nickel durch Natron gefällt und der Sicherheit halber vor dem Löthrohre geprüft werden.

Da man bei den Analysen die sämtlichen Glieder der Gruppe in der Regel durch Fällung mit Schwefelammonium als Schwefelmetalle abscheidet, so ist es meist noch bequemer, Nickel und Kobalt, wenigstens die bei Weitem grössten Mengen derselben, von vorn herein abzuscheiden. Man behandelt zu dem Ende den feuchten Niederschlag der Schwefelmetalle mit Wasser und etwas Salzsäure unter fleissigem Umrühren, aber ohne Erwärmen. Schwefelnickel und Schwefelkobalt bleiben fast vollständig zurück, während alle anderen Schwefelmetalle sich lösen. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen werden jene behandelt, wie dies oben angegeben wurde. Kocht man das Filtrat mit Salpetersäure, so geht das Eisen aus dem Zustande des Oxyduls, in dem es sich in der Lösung der Schwefelmetalle befand, in den des Oxyds über. Nachdem die freie Säure durch kohlen-saures Natron fast abgestumpft worden, kann man es alsdann entweder durch kohlen-sauren Baryt in der Kälte, oder auch durch essig-saures Natron in Siedhitze, als basisches Salz abscheiden. Im Filtrate behält man schliesslich Mangan und Zink. Man fällt sie wieder mit Schwefelammonium unter Salmiakzusatz, filtrirt, wäscht und trennt sie, so wie oben angegeben, mit Essigsäure, — oder auch, nach Ausfällung des Baryts durch Schwefelsäure und nach starkem Einengen, durch Kali- oder Natronlauge. Die beim anfänglichen Behandeln der Schwefelmetalle mit verdünnter Salzsäure in Lösung gegangenen geringen Mengen von Kobalt und Nickel bleiben bei der Trennung des Schwefelzinks vom Schwefelmangan durch Essigsäure beim Schwefelzink, — im anderen Falle, bei Trennung der Oxyde durch Kali- oder Natronlauge, beim Mangan-oxydul. Das Schwefelzink lässt sich aus dem schwärzlichen Niederschlag durch verdünnte Salzsäure ausziehen, das Mangan aber mittelst Soda in äusserer Flamme neben Kobalt und Nickel leicht erkennen.

Bei Anwesenheit organischer nicht flüchtiger Substanzen muss die zweite, auf anfänglicher Ausfällung sämtlicher Metalle als Schwefelmetalle beruhende Methode angewandt werden, weil die genannten organischen Substanzen die Ausfällung des Eisenoxydes durch kohlen-sauren Baryt beeinträchtigen oder verhindern würden.

Eisenoxydul und Oxyd erkennt man neben einander, indem man auf ersteres mit Ferridecyan-kalium, auf letzteres mit Ferrocyankalium oder mit Rhodankalium prüft.

Besondere Reactionen der seltener vorkommenden Oxyde der vierten Gruppe.

§. 113.

a. **Oxyde des Urans.** Das Uran kommt nur sparsam vor, in der Pechblende, dem Uranocker etc., sein Oxyd findet Anwendung zur Darstellung gelbgrünen Glases. Das Uran bildet zwei Oxyde, das Oxydul (UO) und das Oxyd (U_2O_3). Ersteres ist braun, in Salpetersäure zu salpetersaurem Oxyd löslich. Das Hydrat des Uranoxyds ist gelb, bei 300°C . etwa verliert es sein Wasser und wird roth, beim Glühen geht es in dunkelschwarz-grünes Oxyduloxyd über. Die Lösungen des Uranoxyds in Säuren sind gelb. Schwefelwasserstoff versetzt sie nicht, Schwefelammonium fällt, nach Abstumpfung der freien Säure, einen sich langsam absetzenden, in Säuren, selbst Essigsäure, leicht löslichen Niederschlag, dessen Ausfällung durch Salmiak begünstigt wird. Kalt gefällt ist derselbe chokoladebraun und enthält Uranoxysulfuret, Schwefelammonium und Wasser. Er löst sich nicht in höher geschwefeltem, wohl aber — wenn er frei von anderen Schwefelmetallen ist — sehr merklich in Einfach-Schwefelammonium zu einer schwarzen Lösung; beim Auswaschen geht der Niederschlag allmählich in gelbes Uranoxydhydrat über. Beim Erwärmen oder Kochen der mit Schwefelammonium versetzten Uranlösung zerfällt das erst gefällte Oxysulfuret in Schwefel und schwarzes Uranoxydul, welches letztere im Ueberschuss des Schwefelammoniums unlöslich ist (Remelé). Das Uranoxysulfuret (nicht aber der in Uranoxydul und Schwefel umgewandelte Niederschlag) löst sich leicht in kohlensaurem Ammon (wesentlicher Unterschied und Mittel zur Trennung des Urans vom Zink, Mangan, Eisen etc.). Bleibt das Uranoxysulfuret längere Zeit mit der durch theilweise Auflösung des Niederschlages im Schwefelammoniumüberschuss schwarz gewordenen wässerigen Flüssigkeit in Berührung, so wird es allmählich — wahrscheinlich dadurch, dass es krystallinisch wird (Remelé) — blutroth. — *Ammon*, *Kali* und *Natron* erzeugen gelbe, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlösliche Niederschläge von Uranoxyd-Alkali. *Kohlensaures Ammon* sowie *doppeltkohlensaures Kali* oder *Natron* bewirken gelbe Niederschläge von kohlensaurem Uranoxyd-Alkali, welche sich im Ueberschuss der Fällungsmittel leicht lösen. *Kali* oder *Natron* schlagen aus solchen Lösungen alles Uranoxyd nieder. — *Kohlensaurer Baryt* fällt schon in der Kälte vollständig (wesentlicher Unterschied und Trennungsmittel von Nickel, Kobalt, Mangan und Zink). *Ferrocyankalium* fällt rothbraun (sehr empfindlich). *Phosphorsalz* und *Borax* lösen in der äusseren Flamme zu gelben, erkaltet gelbgrünen, in der inneren Flamme zu grünen Perlen.

b. **Oxyde des Thalliums.** Das Thallium kommt, aber stets nur in sehr geringer Menge, in manchen kupferhaltigen Kiesen und manchen Schwefelkiesen, in manchem Rohschwefel und angehäuft in dem Flugstaube der Bleikammern vor, deren Röstöfen mit thalliumhaltigen Kiesen beschickt werden; es findet sich zuweilen in käuflicher Schwefelsäure und Salzsäure, man hat es in Lithionglimmern, Wismuth- und Cadmiumpräparaten, in Zink-, Quecksilber- und Antimonerzen, in Pflanzenaschen, auch in einigen salinischen Wassern gefunden. — Bleiähnliches Metall, weich, leicht schmelzbar, in Rothglühhitze flüchtig, beim Biegen knisternd wie Zinn, reines Wasser nicht zersetzend, wohl aber bei Säurezusatz. Verdünnte Schwefelsäure wie auch Salpetersäure lösen Thallium leicht, Salzsäure löst es schwierig. Das Thallium bildet ein basisches Oxyd (Thalliumoxydul, TlO) und ein Oxyd (Tl_2O_3). Das Thalliumoxydul ist farblos, schmelzbar, dabei Glas und Porzellan angreifend. Es löst sich in Wasser; die farblose Lösung ist alkalisch, kautisch, absorhirt Kohlensäure. Das Thalliumoxydul löst sich auch in Weingeist. —

Das Thalliumoxyd ist in Wasser unlöslich, schwarzviolett, sein Hydrat braun. Das Thalliumoxyd wird von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte schwer angegriffen, in der Hitze vereinigt es sich damit. Beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht unter Chlorentwicklung Thalliumchlorür. — Die Thalliumoxydulsalze sind farblos, theils in Wasser leicht löslich (schwefelsaures, salpetersaures, phosphorsaures, weinsteinsaures, essigsaures Thalliumoxydul), theils schwer löslich (kohlen-saures Thalliumoxydul, Thalliumchlorür), theils fast unlöslich (Thalliumjodür etc.). *Kali, Natron* und *Ammon* fällen die wässerigen Lösungen von Thalliumoxydulsalzen nicht, *kohlensaure Alkalien* fällen nur aus ganz concentrirten Lösungen kohlensaures Thalliumoxydul (denn 100 Thle. Wasser lösen bei 18°C. 5,23 Thle. kohlensaures Thalliumoxydul). *Salzsäure* fällt, sofern die Lösungen nicht allzu verdünnt sind, weisses, am Lichte unveränderliches, in verdünnter Salzsäure noch weniger als in reinem Wasser lösliches, sich leicht absetzendes Thalliumchlorür. — *Jodkalium* fällt selbst aus den verdünntesten Lösungen hellgelbes, in Wasser kaum irgend lösliches, in Jodkaliumlösung etwas löslicheres Thalliumjodür. — *Platinchlorid* fällt aus nicht allzu verdünnten Thalliumlösungen blass orangefarbenes, sehr schwer lösliches Thalliumplatinchlorid (TiCl , PtCl_2). — *Schwefelwasserstoff* fällt saure Lösungen nicht, neutrale unvollkommen. — *Schwefelammonium* fällt, ebenso wie Schwefelwasserstoff aus alkalischen Lösungen, alles gelöste Thallium als schwarzes Schwefelthallium, welches sich namentlich beim Erwärmen leicht zu Klumpen vereinigt. Dasselbe ist in Ammon, alkalischen Schwefelmetallen und Cyankaliumlösung unlöslich, es löst sich in verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure etwas schwierig, in Salpetersäure leicht. Beim Erhitzen schmilzt das Schwefelthallium zuerst, dann verflüchtigt es sich. — *Zink* fällt aus Thalliumlösungen metallisches Thallium in schwarzen Krystallblättchen. — *Farblose Flammen* werden durch Thalliumverbindungen intensiv grün gefärbt. — Das *Spectrum* der Thalliumflamme zeigt nur eine einzige, höchst charakteristische, prachtvoll smaragdgrüne Linie (vergl. die Spectrentafel). Die Erscheinung ist bei kleinen Thalliummengen nur von kurzer Dauer. Die Spectralanalyse bietet in der Regel das beste Mittel zur Entdeckung des Thalliums. Thalliumhaltige Kiese liefern die grüne Spectrallinie oft geradezu; im Rohschwefel entdeckt man das Thallium am besten, indem man erst mit Schwefelkohlenstoff die Hauptmasse des Schwefels entfernt, dann den Rückstand prüft. Bei Anwesenheit von viel Natronsalz neben sehr geringen Mengen einer Thalliumverbindung sieht man das Thalliumspectrum nur dann, wenn man die Probe etwas feucht in die Flamme bringt und das zuerst auftretende Spectrum beobachtet. — Zur Entdeckung des Thalliums auf nassem Wege eignet sich namentlich die Prüfung mit Jodkalium wegen ihrer Empfindlichkeit; bei Anwesenheit von Eisen ist dieses zuvor mittelst schwefligsauren Natrons zu reduciren.

c. *Indiumoxyd*. Das Indium ist bis jetzt nur in der Freiburger Zinkblende und dem daraus dargestellten Zinke entdeckt worden. Weisses, stark glänzendes Metall, zeigt in der Farbe Aehnlichkeit mit dem Platin, sehr weich, ductil, auf Papier abfärbend, polirbar, bleibt an der Luft und in Wasser, selbst kochendem, glänzend. Das Indium schmilzt etwa so leicht als Blei, es treibt auf der Kohle vor dem Löthrohre mit metallisch glänzender Oberfläche, färbt die Flamme blau, gibt einen in der Wärme dunkelgelben, in der Kälte hellgelben Beschlag, der sich mit der Löthrohrflamme schwierig fortreiben lässt. Das Indium löst sich in verdünnter Salz- und Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung, in der Kälte langsam, beim Erwärmen rascher, es löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter Entbindung von schwefliger Säure, in Salpetersäure, auch in verdünnter kalter, löst es sich leicht. — Das Indiumoxyd (InO) ist heiss braun, erkaltet strohgelb, färbt Glasflüsse nicht; in Wasserstoffgas oder mit Kohle geglüht, wird es leicht reducirt, — bei Mitwirkung von Flussmitteln erhält man Metallkügelchen. Das geglühte Oxyd löst sich in kalten Säuren langsam, in erhitzten rasch und vollständig. — Die Indiumsalze sind farblos, das schwefelsaure und salpetersaure Salz,

wie auch das flüchtige, hygroskopische Chlorindium lösen sich leicht in Wasser. — *Alkalien* fällen aus den Lösungen weisses, voluminöses, dem Thonerdehydrat ähnlich aussehendes, in Ammon wie in Kalilauge völlig unlösliches Hydrat, Weinsäure verhindert die Fällung; — *kohlensaure Alkalien* fällen weisses, gelatinöses, kohlensaures Indiumoxyd. Der frisch gefällte Niederschlag löst sich in kohlensaurem Ammon, aber nicht in kohlensaurem Kali oder Natron; aus der Lösung in jenem scheidet er sich beim Kochen wieder ab. *Phosphorsaures Natron* fällt weiss, voluminös; *oxalsäure Alkalien* bewirken einen krystallinischen Niederschlag. Aus der fast neutralen Lösung des schwefelsauren Indiumoxyds fällt *essigsäures Natron* beim Kochen basisch schwefelsaures Indiumoxyd. — *Kohlensaurer Baryt* fällt aus Indiumsalzlösungen schon bei kalter Digestion alles Indium in Gestalt basischer Salze (wesentlicher Unterschied und Trennungsmittel von Zink, Mangan, Kobalt, Nickel und Eisenoxydul). — *Schwefelwasserstoff* fällt aus Indiumlösungen, sofern eine stärkere Säure vorwaltet, kein Schwefelindium; aus wenig sauren und verdünnten Lösungen dagegen wird in ähnlicher Art, wie es beim Zink der Fall, etwas Schwefelmetall abgeschieden; aus essigsaurer Lösung aber wird das Schwefelindium als schleimiger, schön gelber Niederschlag ausgefällt. Der aus einer mit Weinsäure und dann mit Ammon versetzten Indiumlösung durch *Schwefelammonium* abgeschiedene Niederschlag — wahrscheinlich Schwefelwasserstoff-Schwefelindium — ist weiss, wird aber beim Behandeln mit Essigsäure gelb. — Das Schwefelindium löst sich nicht in kaltem, wohl aber in heissem Schwefelammonium; beim Erkalten scheidet es sich mit weisser Farbe aus der Lösung ab. — *Ferrocyankalium* fällt weiss, *Ferridcyankalium*, *Rhodankalium* und *chromsaures Kali* fällen nicht; — *Zink* fällt metallisches Indium in weissen, glänzenden Blättchen. — Bringt man eine Indiumverbindung in eine nicht gefärbte Flamme, so färbt sich dieselbe eigenthümlich blauviolett. Im *Spectrum* erkennt man zwei charakteristische blaue Linien (siehe die Spectrentafel). Bei Anwendung von Chlorindium treten dieselben, namentlich $In\alpha$ mit grösstem Glanze, aber rasch vorübergehend, auf. Zu längerer Beobachtung des Indiumspectrum eignet sich besonders das Schwefelindium.

d. **Oxyde des Vanads.** Das Vanad kommt selten vor, in Form vanadsaurer Salze, zuweilen in kleiner Menge in Eisen- und Kupfererzen und in Folge dessen in den bei Verhüttung derselben erfallenden Schlacken. Das Vanad bildet drei Oxyde, das Oxydul (VO), das Oxyd (V_2O_3) und die Vanadsäure oder Vanadinsäure (VO_3). Das Oxydul ist schwarz, die Lösungen seiner Salze sind blau; — das Oxyd ist nur in den Lösungen seiner Salze bekannt, welche eine unreine, dunkelgrüne Färbung zeigen. Beim Glühen an der Luft wie beim Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Salpeter gehen die niederen Oxydationsstufen in Vanadsäure über. Diese ist gelbroth, in beginnender Rothgluth schmelzbar, beim Erkalten krystallinisch erstarrend, nicht flüchtig. Sie löst sich sehr schwer in Wasser, röthet aber feuchtes Lackmuspapier stark. Sie verbindet sich mit Säuren und mit Basen. a. *Säure Lösungen.* Die stärkeren Säuren lösen die Vanadsäure zu gelben oder rothen Flüssigkeiten. Die Lösungen entfärben sich oft beim Kochen. Schweflige Säure, Zinnchlorür, viele Metalle, Oxalsäure, Zucker und andere organische Substanzen etc. reduciren und färben durch Bildung von Oxyd oder Oxydul grün oder blau. *Schwefelwasserstoff* fällt angesäuerte Lösungen nicht, färbt sie aber, unter Schwefelabscheidung, blau. *Schwefelammonium* färbt braun, beim Ansäuern mit Salzsäure, besser mit Schwefelsäure, fällt braunes Dreifach-Schwefelvanad, in überschüssigem Schwefelammonium mit rothbrauner Farbe löslich. *Ferrocyankalium* fällt grün, flockig, der Niederschlag löst sich nicht in Säuren, *Galläpfeltinctur* bewirkt in von überschüssiger Säure freien Lösungen nach einiger Zeit einen blauschwarzen Niederschlag. b. *Vanadsäure Salze.* Die neutralen Salze sind meist gelb, die der Alkalien und einige andere gehen beim Erwärmen mit Wasser in eine farblose Modification über. Die sauren Salze sind gelbroth. Die Salze vertragen Glühhitze, die meisten sind in Wasser, alle in Salpetersäure löslich. Die

vanadsauren Alkalien lösen sich in Wasser um so weniger, je mehr freies Alkali oder Alkalisalz zugegen ist. Mit Säuren versetzt, färben sich die Lösungen gelb oder roth, *salpetersaures Silberoxyd*, *salpetersaures Quecksilberoxydul*, *Chlorbaryum* und *essigsäures Bleioxyd* erzeugen weisse, beziehungsweise gelbe, in Säuren leicht lösliche Niederschläge, *Schwefelammonium* wirkt wie auf die sauren Lösungen, *Ferrocyankalium* fällt gelb, *Galläpfelinctur* färbt, insbesondere die Lösungen der sauren vanadsauren Alkalien, tief schwarz. — Sättigt man die Auflösung eines vanadsauren Alkalis mit *Chlorammonium*, so scheidet sich alle Vanadsäure als in Salmiaksolution unlösliches weisses vanadsaures Ammon aus (besonders charakteristische Reaction). Der Niederschlag liefert beim Glühen Vanadsäure oder ein Gemenge derselben mit Vanadoxyd. — Schüttelt man eine angesäuerte Lösung eines vanadsauren Alkalis mit *Wasserstoffhyperoxyd*, so nimmt die Lösung eine rothe Farbe an. Fügt man Aether zu und schüttelt, so behält die Lösung ihre Farbe, der Aether bleibt ungefärbt (sehr empfindliche Reaction) (Werther). *Borax* löst die Vanadsäure in innerer und äusserer Flamme zur klaren Perle, in äusserer Flamme ist sie farblos, bei grösseren Mengen gelb, in innerer schön grün, bei grösserem Zusatz heiss bräunlich erscheinend und erst beim Erkalten grün.

§. 114.

Fünfte Gruppe.

Häufiger vorkommende Oxyde: Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Cadmiumoxyd.

Seltener vorkommende Oxyde: Oxyde des Palladiums, Rhodiums, Osmiums, Rutheniums.

Eigenschaften der Gruppe. Die den angeführten Oxyden entsprechenden Schwefelmetalle sind sowohl in verdünnten Säuren als auch in alkalischen Schwefelmetallen *) unlöslich; es werden daher die Lösungen dieser Oxyde durch Schwefelwasserstoff vollständig niedergeschlagen, gleichgültig, ob sie neutral sind, ob sie freie Säure oder freies Alkali enthalten. — Der Umstand, dass die Lösungen der Oxyde der fünften Gruppe auch bei Anwesenheit einer freien stärkeren Säure durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, unterscheidet sie von den Oxyden der vierten, wie überhaupt von den Oxyden aller früheren Gruppen.

Zu besserer Uebersicht bringen wir die häufiger vorkommenden Oxyde dieser Gruppe in zwei Abtheilungen und unterscheiden:

1. Durch Salzsäure fällbare Oxyde, nämlich Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Bleioxyd;
2. durch Salzsäure nicht fällbare Oxyde, als Quecksilberoxyd, Kupferoxyd, Wismuthoxyd, Cadmiumoxyd.

Auf das Blei muss bei beiden Abtheilungen Rücksicht genommen werden, da die Schwerlöslichkeit seiner Chlorverbindung Verwechslung

*) Vergleiche jedoch Kupferoxyd und Quecksilberoxydul und -Oxyd, bei welchen der letztere Satz nur theilweise wahr ist.

mit Quecksilberoxydul und Silberoxyd möglich macht, aber kein Mittel zu vollständiger Abscheidung von den Oxyden der zweiten Abtheilung an die Hand gibt.

Besondere Reactionen der häufiger vorkommenden Oxyde.

Erste Abtheilung: durch Salzsäure fällbare Oxyde.

§. 115.

a. Silberoxyd (AgO).

1. Das metallische Silber ist weiss, sehr glänzend, mässig hart, sehr dehnbar, ziemlich schwer schmelzbar. Es oxydirt sich nicht beim Schmelzen an der Luft. Salpetersäure löst das Silber leicht, verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure nicht.

2. Das Silberoxyd ist ein graubraunes, in Wasser nicht ganz unlösliches, in verdünnter Salpetersäure leicht lösliches Pulver. Es bildet kein Hydrat. Beim Erhitzen zerfällt es, ebenso wie das schwarze Silberoxydul (Ag_2O) und das Silberhyperoxyd (AgO_2), in Sauerstoff und metallisches Silber.

3. Die Salze des Silberoxyds sind nicht flüchtig, farblos; am Licht werden viele schwarz. Die löslichen verändern im neutralen Zustande Pflanzenfarben nicht und werden beim Glühen zersetzt.

4. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium schlagen schwarzes, in verdünnten Säuren, in Alkalien, alkalischen Schwefelmetallen und Cyankalium unlösliches Schwefelsilber (AgS) nieder, welches von kochender Salpetersäure leicht zersetzt und unter Abscheidung von Schwefel gelöst wird.

5. Kali und Natron fällen Silberoxyd in Form eines graubraunen Pulvers, welches im Ueberschuss der Fällungsmittel nicht, in Ammon aber leicht löslich ist.

6. Ammon, wenn es in ganz geringer Menge zu neutralen Silberoxydlösungen gesetzt wird, fällt Silberoxyd als braunen, im Ueberschuss des Ammons leicht löslichen Niederschlag. Saure Silberlösungen werden nicht gefällt.

7. Salzsäure und lösliche Chlormetalle erzeugen einen weissen, käsig-niederschlag von Chlorsilber (AgCl). Bei sehr grosser Verdünnung lässt er die Flüssigkeit anfangs nur bläulichweiss opalisirend erscheinen, bei längerem Stehen an einem warmen Orte aber sammelt sich das Chlorsilber am Boden des Gefässes. Das weisse Chlorsilber wird unter Einfluss des Lichtes, unter Chlorverlust, erst violett, endlich schwarz; es löst sich nicht in Salpetersäure, leicht in Ammon zu Chlorsilber-Ammoniak. Aus dieser Verbindung wird es durch Säuren wieder ausgeschieden. Concentrirte Salzsäure und concentrirte Lösungen alkalischer Chlormetalle lösen, namentlich beim Erhitzen, Chlorsilber in sehr merklicher

Menge auf; beim Verdünnen der Lösungen scheidet sich jedoch dasselbe wieder aus. Beim Erhitzen schmilzt das Chlorsilber ohne Zersetzung zu einer nach dem Erkalten durchscheinenden, hornartigen Masse.

8. Werden Silberverbindungen mit *Soda* gemengt und im Kohlengrübchen der inneren *Löthrohrflamme* ausgesetzt, so erhält man weisse, glänzende, dehnbare Metallkugeln unter gleichzeitiger Bildung eines schwachen dunkelrothen Beschlages, oder auch ohne einen solchen.

§. 116.

b. Quecksilberoxydul (Hg_2O).

1. Das metallische Quecksilber ist grauweiss, spiegelnd, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, erstarrt bei -39°C ., siedet bei 360°C . Es löst sich in Salzsäure nicht, in verdünnter kalter Salpetersäure zu salpetersaurem Oxydul, in concentrirter heisser zu salpetersaurem Oxyd.

2. Das Quecksilberoxydul ist ein schwarzes, beim Erhitzen unter Zersetzung flüchtiges, in Salpetersäure leicht lösliches Pulver. Es bildet kein Hydrat.

3. Die Quecksilberoxydulsalze verflüchtigen sich beim Glühen, unter Zersetzung. Quecksilberchlorür und Quecksilberbromür verflüchtigen sich unzersetzt. Die Quecksilberoxydulsalze sind grösstentheils farblos. Die löslichen röthen im neutralen Zustande Lackmus; das salpetersaure Quecksilberoxydul zerfällt beim Behandeln mit viel Wasser in hellgelbes, unlösliches basisches und in lösliches saures Salz.

4. *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* bewirken schwarze, in verdünnten Säuren wie auch in Schwefelammonium und in Cyankalium unlösliche Niederschläge von Quecksilbersulfür (Hg_2S). Einfach-Schwefelnatrium löst es, bei Gegenwart von etwas Aetznatron, unter Abscheidung von metallischem Quecksilber, Zweifach-Schwefelnatrium ohne solche; die Lösung enthält Quecksilbersulfid (HgS). An kochende concentrirte Salpetersäure gibt der Niederschlag Quecksilber ab unter Bildung der weissen Doppelverbindung HgO , NO_5 + 2HgS , — von Königswasser wird das Halbschwefelquecksilber leicht zersetzt und gelöst.

5. *Kali*, *Natron* und *Ammon* bewirken schwarze, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlösliche Niederschläge. Die durch fixe Alkalien entstehenden Niederschläge sind Quecksilberoxydul, die durch Ammon entstehenden sind basische, Ammoniak oder Amid enthaltende Salze.

6. *Salzsäure* und *lösliche Chlormetalle* schlagen Quecksilberchlorür (Hg_2Cl) als blendend weisses, feines Pulver nieder. Kalte Salzsäure und kalte Salpetersäure nehmen dasselbe nicht auf; wird es aber mit diesen Säuren lange gekocht, so löst es sich, wenn auch sehr schwierig und langsam, indem es von Salzsäure unter Abscheidung von metallischem Quecksilber in Quecksilberchlorid umgewandelt wird, von Sal-

petersäure aber in Quecksilberchlorid und salpetersaures Oxyd. Königswasser und Chlorwasser lösen das Quecksilberchlorür leicht auf, indem sie es in Chlorid verwandeln. — Ammon und Kali zersetzen das Quecksilberchlorür; ersteres scheidet eine Verbindung von Quecksilber-Amidür mit Quecksilber-Chlorür (Hg_2NH_2 , Hg_2Cl), letzteres Oxydul ab.

7. Bringt man auf *blankes Kupfer* einen Tropfen einer neutralen oder schwach sauren Quecksilberoxydullösung, wäscht nach einiger Zeit ab und reibt den Fleck mit Wolle, Papier u. dergl. gelinde, so erscheint er silberweiss, metallglänzend. Bei schwachem Erhitzen verschwindet die scheinbare Versilberung, indem sich das ausgeschiedene Quecksilber verflüchtigt.

8. *Zinnchlorür* bewirkt in Quecksilberoxydullösungen einen grauen Niederschlag von metallischem Quecksilber, der sich zu Quecksilberkügelchen vereinigen lässt, wenn man, nach dem Absitzen, die Flüssigkeit abgiesst und den Niederschlag mit Salzsäure, der man auch wohl noch etwas Zinnchlorür zusetzt, kocht.

9. Werden wasserfreie Quecksilberverbindungen mit wasserfreiem *kohlensaurem Natron* innig gemengt und, mit einer Schicht von kohlensaurem Natron überdeckt, in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre stark erhitzt, so tritt stets eine Zersetzung in der Art ein, dass metallisches Quecksilber frei wird. Es legt sich oberhalb der erhitzten Stelle als grauer Sublimat an. Reibt man denselben mit einem Glasstäbchen, so vereinigen sich die feinen Quecksilbertheilchen zu grösseren Kügelchen.

§. 117.

c. Bleioxyd (PbO).

1. Das metallische Blei ist bläulichgrau, auf frischem Schnitt glänzend, weich, dehnbar, leicht schmelzbar, in Weissglühhitze verdampfbar. Auf der Kohle vor dem Löthrohre geschmolzen, beschlägt es die Kohle mit gelbem Oxyd. Von Salzsäure und mässig concentrirter Schwefelsäure wird es, selbst in der Wärme, nur wenig angegriffen, verdünnte Salpetersäure dagegen löst es, namentlich beim Erhitzen, leicht.

2. Das Bleioxyd ist ein gelbes oder röthlichgelbes, heiss braunroth erscheinendes, in Glühhitze schmelzbares Pulver. Sein Hydrat ist weiss. Von Salpetersäure und Essigsäure werden beide leicht gelöst. Das Bleisuboxyd (Pb_2O) ist schwarz, die Mennige (2PbO , PbO_2) roth, das sogenannte Bleisesquioxid (PbO , PbO_2) hellbraun, das Hyperoxyd (PbO_2) braun. Diese alle gehen beim Glühen an der Luft in Oxyd über. Das Hyperoxyd löst sich nicht beim Erwärmen mit Salpetersäure, aber leicht, wenn man etwas Weingeist zufügt. Die Lösung enthält salpetersaures Oxyd.

3. Die Bleioxydsalze sind nicht flüchtig, meist farblos; die löslichen röthen im neutralen Zustande Lackmus und zersetzen sich beim

Glühen. Chlorblei, bei Luftzutritt gegläht, verdampft zum Theil, Bleioxyd-Chlorblei zurücklassend.

4. *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* bewirken schwarze, in kalten verdünnten Säuren, in Alkalien, alkalischen Schwefelmetallen und Cyankalium unlösliche Niederschläge von Schwefelblei (PbS). Von heisser Salpetersäure wird dasselbe zerlegt. War dieselbe verdünnt, so erhält man, unter Abscheidung des Schwefels, alles Blei als salpetersaures Bleioxyd in Lösung, — war sie rauchend, so wird auch der Schwefel vollständig oxydirt und man erhält nur unlösliches schwefelsaures Bleioxyd, — war sie von mittlerer Concentration, so machen sich beide Processe geltend, d. h. ein Theil des Bleies wird als salpetersaures Bleioxyd gelöst, der Rest als schwefelsaures Bleioxyd, zugleich mit dem unoxydirten Schwefel, abgeschieden. — Enthält eine Bleilösung ein grosses Uebermaass einer concentrirten Mineralsäure, so entsteht durch Schwefelwasserstoff erst nach dem Zusatz von Wasser oder nach Abstumpfung der Säure durch ein Alkali ein Niederschlag. — Fällt man eine Bleilösung mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von viel freier Salzsäure, so entsteht zuweilen ein rother Niederschlag von Chlorblei-Schwefelblei, der jedoch durch überschüssigen Schwefelwasserstoff allmählich in schwarzes Schwefelblei verwandelt wird.

5. *Kali*, *Natron* und *Ammon* fällen basische Salze in Form weisser Niederschläge, welche in Ammon unlöslich, in Kali und Natron aber löslich sind. In Auflösungen von essigsäurem Bleioxyd bringt (kohlenstoffsaures) Ammon nicht sogleich einen Niederschlag hervor, indem sich lösliches drittelessigsäures Bleioxyd bildet.

6. *Kohlensaures Natron* fällt basisch kohlensaures Bleioxyd [z. B. $6 (\text{PbO}, \text{CO}_2) + \text{PbO}, \text{HO}$] als weissen, im Uebermaass des Fällungsmittels, namentlich beim Erwärmen, nicht ganz unlöslichen, in Cyankalium aber unlöslichen Niederschlag.

7. *Salzsäure* und *lösliche Chlormetalle* erzeugen in concentrirter Lösung schwere, weisse, in vielem Wasser, besonders beim Erhitzen, lösliche Niederschläge von Chlorblei (PbCl). Dasselbe wird von Ammon in basisches Chlorblei ($\text{PbCl}, 3 \text{PbO} + \text{HO}$) verwandelt, welches ebenfalls ein weisses, aber in Wasser fast ganz unlösliches Pulver darstellt. In verdünnter Salpetersäure und Salzsäure ist das Chlorblei schwieriger löslich als in Wasser.

8. *Schwefelsäure*, auch *schwefelsaure Salze*, bewirken weisse, in Wasser und verdünnten Säuren fast unlösliche Niederschläge von schwefelsäurem Bleioxyd (PbO, SO_3). Die Fällung erfolgt aus verdünnten Lösungen und namentlich solchen, welche viel freie Säure enthalten, erst nach einiger, oft erst nach längerer Zeit. Es ist zweckmässig, einen ziemlichen Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure zuzusetzen. Die Empfindlichkeit der Reaction wird dadurch gesteigert, indem das schwefelsaure Bleioxyd in verdünnter Schwefelsäure unlöslicher ist als in Wasser. Am besten gelingt die Abscheidung kleiner Mengen von schwefel-

saurem Bleioxyd, wenn man nach dem Zusatz der Schwefelsäure im Wasserbade so weit als möglich verdampft und dann den Rückstand mit Wasser oder besser noch — sofern dies zulässig — mit Weingeist übergiesst. Von concentrirter Salpetersäure wird das schwefelsaure Bleioxyd etwas aufgenommen, — kochende, concentrirte Salzsäure löst es etwas schwierig, Kalilauge leichter auf. Auch in den Lösungen einiger Ammonsalze, namentlich der des essigsäuren Ammons, löst es sich ziemlich leicht, verdünnte Schwefelsäure fällt es wieder daraus.

9. *Chromsaures Kali* erzeugt einen gelben, in Kali leicht löslichen, in verdünnter Salpetersäure schwer löslichen Niederschlag von chromsaurem Bleioxyd (PbO , CrO_3).

10. Bleiverbindungen geben, mit *Soda* gemengt und im Kohlengrübchen der *Reductionsflamme* ausgesetzt, sehr leicht weiche, dehnbare Metallkügelchen. Gleichzeitig beschlägt sich die Kohle mit einem gelben Anflug von Bleioxyd.

§. 118.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Die Metalloxyde der ersten Abtheilung der fünften Gruppe sind in den entsprechenden Chlorverbindungen am deutlichsten charakterisirt, indem uns das verschiedene Verhalten dieser letzteren zu Wasser und Ammon sowohl Erkennung als auch Scheidung derselben gestattet. Kocht man nämlich den die drei Chlorometalle enthaltenden Niederschlag mit etwas viel Wasser, oder übergiesst man ihn wiederholt auf dem Filter mit siedendem Wasser, so löst sich das Chlorblei auf, während Chlorsilber und Quecksilberchlorür ungelöst bleiben. Behandelt man alsdann diese mit Ammon, so wird das Quecksilberchlorür in den oben genauer bezeichneten schwarzen, im Ueberschuss des Ammons unlöslichen Niederschlag verwandelt, während sich das Chlorsilber im Ammon leicht löst und aus dieser Lösung beim Zusatz von Salpetersäure wieder niederfällt. (Bei kleinen Quantitäten ist es gut, zuvor den grössten Theil des Ammons durch Erhitzen zu verjagen.) — In der wässrigen Chlorbleilösung lässt sich das Blei durch Schwefelsäure leicht entdecken.

Zweite Abtheilung der häufiger vorkommenden Oxyde der fünften Gruppe.
Durch Salzsäure nicht fällbare Oxyde.

§. 119.

a. Quecksilberoxyd (HgO).

1. Das Quecksilberoxyd erscheint entweder hochroth, krystallinisch, beim Zerreiben ein mattes gelbrothes Pulver gebend, oder, aus der Lösung des salpetersäuren Oxyds oder des Chlorids gefällt, als gelbes Pulver. Das Quecksilberoxyd ist in Wasser nicht ganz unlöslich, es wird

im Lichte grau, beim Erhitzen nimmt es vorübergehend eine dunklere Farbe an, in schwacher Glühhitze zerfällt es in Sauerstoff und Quecksilber. Von Salzsäure und Salpetersäure werden beide Modificationen leicht gelöst.

2. Die Salze des Quecksilberoxyds verflüchtigen sich beim Glühen unter Zersetzung, Quecksilber-Chlorid, -Bromid und -Jodid unzersetzt, auch beim Kochen von Quecksilberchloridlösung verflüchtigt sich solches mit den Wasserdämpfen. Die Salze sind meistentheils farblos. Die löslichen röthen im neutralen Zustande Lackmus. Das salpetersaure und das schwefelsaure Quecksilberoxyd werden durch viel Wasser in saure lösliche und basische unlösliche Salze zersetzt.

3. Wird *Schwefelwasserstoffwasser* oder *Schwefelammonium* in sehr geringer Menge zu Quecksilberoxydlösungen gesetzt, so erhält man nach dem Umschütteln einen völlig weissen Niederschlag; ein etwas grösserer Zusatz bewirkt, dass der Niederschlag gelb, orange bis braunroth wird; ein Ueberschuss der Fällungsmittel aber erzeugt ein rein schwarzes Präcipitat von Quecksilbersulfid (HgS). Diese je nach der Menge des Schwefelwasserstoffs eintretende Farbenveränderung des Niederschlages unterscheidet das Quecksilberoxyd von allen anderen Körpern. Sie hat ihre Begründung darin, dass zuerst eine weisse Doppelverbindung von Quecksilbersulfid mit unzersetzttem Quecksilberoxydsalz (bei Quecksilberchlorid z. B. $\text{HgCl} + 2\text{HgS}$) entsteht, welche dann in an Sulfid reichere gelbe und braune Verbindungen und endlich in reines Sulfid übergeht. — Das Quecksilbersulfid wird von Schwefelammonium nur in geringen Spuren gelöst, am wenigsten löst sich, wenn man mit gelbem Schwefelammonium heiss digerirt. Kali und Cyankalium lösen das Quecksilbersulfid nicht, in Salzsäure und in Salpetersäure ist es selbst beim Kochen ganz unlöslich. Schwefelkalium und Schwefelnatrium nehmen es bei Gegenwart von etwas ätzendem Kali oder Natron vollständig auf, Königswasser zersetzt und löst es mit Leichtigkeit. — Enthält eine Quecksilberoxydlösung ein grosses Uebermaass von concentrirter Mineralsäure, so entsteht durch Schwefelwasserstoff erst nach Zusatz von Wasser ein Niederschlag.

4. *Kali* bewirkt, in unzureichender Menge zu neutralen oder schwach sauren Quecksilberoxydlösungen gesetzt, einen rothbraunen, im Ueberschuss zugefügt, einen gelben Niederschlag. Der erstere ist ein basisches Salz, der gelbe hingegen Quecksilberoxyd. Ein Ueberschuss des Fällungsmittels löst die Niederschläge nicht auf. In sehr sauren Auflösungen tritt die Reaction entweder nicht, oder nur unvollständig ein; bei Gegenwart von Ammonsalzen entstehen weder rothbraune, noch gelbe, sondern weisse Niederschläge. Der, welcher bei Gegenwart von überschüssigem Salmiak aus Quecksilberchloridlösung gefällt wird, steht in seiner Zusammensetzung dem in 5. aufgeführten Niederschlage nahe.

5. *Ammon* bewirkt ganz ähnliche weisse Niederschläge, wie Kali bei Gegenwart von Salmiak; so fällt es z. B. aus Sublimatlösung Quecksilberchlorid-Quecksilberamid ($\text{HgCl} + \text{HgNH}_2$).

6. *Zinnchlorür* bewirkt, in geringer Menge zu Quecksilberchloridlösung oder zur Lösung eines Quecksilberoxydsalzes bei Gegenwart von Salzsäure gesetzt, Abscheidung von Quecksilberchlorür ($2 \text{ HgCl} + \text{SnCl} = \text{Hg}_2\text{Cl} + \text{SnCl}_2$); setzt man eine grössere Menge des Reagens zu, so wird das erst gefällte Chlorür zu Metall reducirt ($\text{Hg}_2\text{Cl} + \text{SnCl} = \text{Hg}_2 + \text{SnCl}_2$). Der zuerst weisse Niederschlag wird daher grau und lässt sich — nach dem Absitzen — durch Kochen mit Salzsäure und etwas Zinnchlorür zu Kügelchen vereinigen.

7. Bringt man in eine mit Salzsäure angesäuerte Quecksilberoxydlösung ein kleines galvanisches Element, gebildet aus einem Platinblech und einem Stanniolblatt, welche an einem Ende durch eine kleine Holzklammer zusammengehalten werden und sich sonst nicht berühren, so schlägt sich allmählich alles Quecksilber — und zwar vorzugsweise auf dem Platinblech — nieder. Rollt man das herausgenommene, nach dem Trocknen, zusammen und glüht es in einer Glasröhre stark, so erhält man ein Sublimat von Quecksilberkügelchen, welche sich schon so, besser aber noch mit dem Mikroskope, erkennen lassen. Beim Erhitzen mit etwas Jod gehen sie in rothes Quecksilberjodid über (van den Broek).

8. Zu metallischem *Kupfer* und mit kohlensaurem Natron gemengt beim Erhitzen in einer Glasröhre, verhalten sich die Quecksilberoxydsalze wie die des Oxyduls.

§. 120.

b. *Kupferoxyd* (CuO).

1. Das metallische Kupfer hat eigenthümlich rothe Farbe und starken Glanz, ist mässig hart, dehnbar, schmilzt ziemlich schwer, überzieht sich in Berührung mit Wasser und Luft mit grünem, basisch kohlensaurem Oxyd, beim Glühen an der Luft mit Oxydul und Oxyd. In Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure löst sich das Kupfer selbst beim Kochen nicht oder kaum, in Salpetersäure leicht. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt es unter Entwicklung von schwefliger Säure in schwefelsaures Oxyd.

2. Das Kupferoxydul ist roth, sein Hydrat gelb, beide gehen — an der Luft geglüht — in Oxyd über. Beim Behandeln des Oxyduls mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich metallisches Kupfer aus, während sich schwefelsaures Kupferoxyd löst, beim Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure bildet sich weisses Kupferchlorür, welches sich in einem Ueberschuss der Säure löst, aus dieser Lösung aber durch Wasser wieder gefällt wird.

3. Das Kupferoxyd ist ein schwarzes, feuerbeständiges Pulver. Sein Hydrat (CuO, HO) ist hellblau. In Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure lösen sich beide mit Leichtigkeit.

4. Die neutralen Kupferoxydsalze sind meistens in Wasser löslich, die löslichen röthen Lackmus und erleiden, mit Ausnahme des Kupfer-

vitriols, welcher eine etwas höhere Temperatur verträgt, schon in gelinder Glühhitze eine Zersetzung. Sie haben meist im wasserfreien Zustande eine weisse, im wasserhaltigen eine blaue oder grüne Farbe, welche ihre Lösungen noch bei ziemlicher Verdünnung zeigen.

5. *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* erzeugen in alkalischen, neutralen und sauren Lösungen braunschwarze Niederschläge von Kupfersulfid (CuS). Dasselbe löst sich weder in verdünnten Säuren, noch in kaustischen Alkalien. Heisse Lösungen von Schwefelkalium und Schwefelnatrium nehmen es nicht oder doch nur sehr wenig auf; in Schwefelammonium aber löst sich etwas mehr, namentlich wenn dasselbe sehr gelb ist und heiss einwirkt, daher dieses Reagens zur Trennung des Kupfersulfids von anderen Schwefelmetallen weniger geeignet ist. Von kochender Salpetersäure wird das Schwefelkupfer leicht zersetzt und gelöst, von kochender verdünnter Schwefelsäure dagegen gar nicht. Cyankaliumlösung nimmt es vollständig auf. — Enthält eine Kupferlösung ein Uebermaass einer concentrirten Mineralsäure, so entsteht durch Schwefelwasserstoff erst nach dem Zusatz von Wasser ein Niederschlag.

6. *Kali* oder *Natron* bewirkt einen hellblauen, voluminösen Niederschlag von Kupferoxydhydrat (CuO, HO). Derselbe wird bei Ueberschuss des Fällungsmittels, wenn die Lösungen sehr concentrirt sind, nach einiger Zeit schon in der Kälte, sogleich aber beim Kochen mit der (nöthigenfalls verdünnten) Flüssigkeit, in welcher er suspendirt ist, schwarz und verliert seine voluminöse Beschaffenheit. Das Oxydhydrat CuO, HO geht dabei in das wasserärmere Hydrat $3\text{CuO}, \text{HO}$ über.

7. *Kohlensaures Natron* fällt wasserhaltiges basisch kohlensaures Kupferoxyd ($\text{CuO}, \text{CO}_2 + \text{CuO}, \text{HO}$) als grünlich blauen, beim Kochen in braunschwarzes Oxydhydrat übergehenden, in Ammon zu einer lasurblauen, in Cyankalium zu einer farblosen Flüssigkeit löslichen Niederschlag.

8. *Ammon* bewirkt, in geringer Menge zur Lösung neutraler Kupferoxydsalze gesetzt, einen grünlich blauen Niederschlag eines basischen Kupfersalzes. Derselbe löst sich in mehr zugesetztem Ammon sehr leicht zu einer vollkommen klaren, prächtig lasurblauen Flüssigkeit, welche ihre Farbe dem entstandenen basischen Kupferoxydammoniaksalz verdankt. So bildet sich z. B. bei schwefelsaurem Kupferoxyd: $\text{NH}_3, \text{CuO} + \text{NH}_4\text{O}, \text{SO}_3$. In Lösungen, welche eine gewisse Menge freier Säure enthalten, entsteht durch Ammon kein Niederschlag, sondern es tritt, sobald letzteres vorwaltet, sogleich die lasurblaue Färbung ein. Dieselbe ist nur bei grosser Verdünnung nicht mehr sichtbar. Kali bewirkt in einer solchen blauen Lösung in der Kälte erst nach längerem Stehen einen Niederschlag von blauem Oxydhydrat, beim Kochen aber wird dadurch der gesammte Kupfergehalt als schwarzes Oxydhydrat gefällt. Kohlensaures Ammon zeigt zu Kupfersalzen dasselbe Verhalten wie reines Ammon.

NB. Bei Anwesenheit nicht flüchtiger organischer Säuren werden die Kupfersalze durch reine oder kohlensaure Alkalien nicht gefällt, die entstehenden alkalischen Lösungen sind tief blau. In Zucker oder ähnliche organische Substanzen enthaltenden Lösungen bewirken ätzende Alkalien im Ueberschuss derselben lösliche Fällungen, kohlensaures Natron aber gibt einen bleibenden Niederschlag.

9. *Ferrocyankalium* erzeugt bei mässiger Verdünnung einen roth-braunen Niederschlag von Ferrocyankupfer (Cu_2Cfy), bei sehr starker Verdünnung dagegen nur eine röthliche Färbung. Der Niederschlag ist in verdünnten Säuren unlöslich, von Kali aber wird er zersetzt.

10. *Metallisches Eisen* überzieht sich in Berührung mit Kupferlösungen, wenn diese concentrirt sind, fast augenblicklich, bei grosser Verdünnung aber erst nach einiger Zeit mit einem kupferrothen Ueberzug von metallischem Kupfer. Etwas freie Säure beschleunigt die Reaction. — Giesst man eine Kupfer und etwas freie Salzsäure enthaltende Flüssigkeit in ein *Platinschälchen* (den Deckel eines Tiegels) und bringt ein Stückchen *Zink* hinzu, so überzieht sich die blanke Platinfläche sehr bald mit einem auch bei sehr verdünnten Lösungen deutlichen Kupferüberzug. — Statt dieser Combination kann man auch einen starken *Platindraht* in die schwach angesäuerte Lösung stellen, dessen Ende spiralförmig gewunden ist, und in dessen Spirale man ein Stückchen Eisendraht gesteckt hat. Nach längerer Einwirkung zeigt sich der Platindraht mit Kupfer überzogen.

11. Werden Kupferverbindungen mit *Soda* gemengt und im Kohlengrübchen der inneren *Löthrohrflamme* ausgesetzt, so erhält man ohne gleichzeitigen Beschlag regulinisches Kupfer, das man stets am besten erkennt, wenn man die Masse sammt den sie umgebenden Kohletheilchen in einem kleinen Mörser mit Wasser zerreibt und das Kohlenpulver abschlämmt. Die kupferrothen Metallfitterchen bleiben alsdann zurück.

12. Bringt man Kupfer, eine Kupfer enthaltende Legirung, eine Spur eines Kupfersalzes, ja nur einen mit dem Ohr in ganz verdünnte Kupferlösung getauchten Platindraht in den Schmelzraum der *Gasflamme* oder in die innere *Löthrohrflamme*, so färbt sich die obere oder äussere Flamme prächtig smaragdgrün. Zusatz von Salzsäure zur Probe oder Lösung steigert die Schönheit dieser höchst empfindlichen Reaction. Die Flamme erscheint dann aussen azurblau.

13. *Borax* und *Phosphorsalz* lösen in der äusseren Gas- oder Löthrohrflamme Kupferoxyd leicht. Die Perlen erscheinen heiss grün, kalt blau. In der inneren Flamme wird die Boraxperle farblos, die Phosphorsalzperle dunkelgrün; beide nehmen erstarrend braunrothe Farbe an.

§. 121.

c. Wismuthoxyd (BiO_3).

1. Das metallische Wismuth ist röthlich zinnweiss, von mässigem Glanz, mittelmässig hart, spröde, schmilzt leicht, beschlägt beim Schmelzen

auf Kohle dieselbe mit gelbem Oxyd, löst sich leicht in Salpetersäure, kaum in Salzsäure, nicht in verdünnter Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Wismuth unter Entbindung von schwefliger Säure in schwefelsaures Oxyd.

2. Das Wismuthoxyd ist ein gelbes, beim Erhitzen vorübergehend dunkelgelb werdendes, in der Rothglühhitze schmelzbares Pulver. Das Wismuthoxydhydrat ist weiss. Beide werden von Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure leicht gelöst. Das grauschwarze Wismuthoxydul (BiO_2) und die rothe Wismuthsäure (BiO_3) gehen beim Glühen an der Luft in Oxyd, beim Erhitzen mit Salpetersäure in salpetersaures Oxyd über.

3. Die Wismuthoxydsalze sind nicht flüchtig, die meisten werden beim Glühen zersetzt; Chlorwismuth ist flüchtig. Die Wismuthoxydsalze sind farblos oder weiss, in Wasser theils löslich, theils unlöslich. Die löslichen röthen im neutralen Zustande Lackmus und werden durch viel Wasser in der Art zerlegt, dass sich unlösliche basische Salze abscheiden, der grösste Theil der Säure aber nebst etwas Wismuthoxyd in Lösung bleibt.

4. *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* bewirken in neutralen und sauren Lösungen schwarze, in verdünnten Säuren, in Alkalien, alkalischen Schwefelmetallen und Cyankalium unlösliche Niederschläge von Schwefelwismuth (BiS_3). Kochende Salpetersäure zersetzt und löst es leicht. Wismuthlösungen, welche einen sehr bedeutenden Ueberschuss von Salzsäure oder Salpetersäure enthalten, werden erst nach dem Verdünnen mit Wasser von Schwefelwasserstoff gefällt.

5. *Kali* und *Ammon* fällen Wismuthoxydhydrat als weissen, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlöslichen Niederschlag.

6. *Kohlensaures Natron* und *kohlensaures Ammon* fällen basisch kohlensaures Wismuthoxyd ($\text{BiO}_3, \text{CO}_2$) als weissen, voluminösen, im Ueberschuss der Fällungsmittel sowie in Cyankalium unlöslichen Niederschlag. Erwärmen begünstigt die Fällung.

7. *Zweifachchromsaures Kali* schlägt chromsaures Wismuthoxyd ($\text{BiO}_3, 2\text{CrO}_3$) als gelbes Pulver nieder. Dasselbe unterscheidet sich von chromsaurem Bleioxyd dadurch, dass es in verdünnter Salpetersäure leicht löslich, in Kali unlöslich ist.

8. *Verdünnte Schwefelsäure* fällt eine nur einigermaassen verdünnte Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd nicht. Verdampft man bei Schwefelsäureüberschuss im Wasserbade zur Trockne, so bleibt eine weisse, in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser stets klar lösliche Salzmasse (charakteristischer Unterschied von Bleioxyd). Bei längerem Stehen dieser Lösung scheidet sich (aber oft erst nach Tagen) basisch schwefelsaures Wismuthoxyd ($\text{BiO}_3, \text{SO}_3 + 2\text{aq.}$) in weissen, mikroskopischen, nadelförmigen Kryställchen ab, welche sich in Salpetersäure lösen.

9. Die Reaction, welche das Wismuthoxyd besonders auszeichnet, ist die Zerlegbarkeit seiner neutralen Salze durch *Wasser* unter Abschei-

dung basischer unlöslicher Salze. Wird daher eine Wismuthlösung mit vielem Wasser verdünnt, so entsteht, wenn keine zu grosse Menge freier Säure zugegen ist, sogleich ein blendend weisser Niederschlag. Bei Chlorwismuth ist die Reaction am empfindlichsten, indem das basische Chlorwismuth ($\text{BiCl}_3, 2\text{BiO}_3$) in Wasser fast absolut unlöslich ist. Entsteht in salpetersauren Lösungen, in Folge der Anwesenheit einer zu grossen Menge freier Säure, durch Wasser kein Niederschlag, so entsteht er doch fast immer sogleich, wenn man Chlornatriumlösung oder Chlorammoniumlösung zufügt. Weinsteinsäure verhindert die Fällung der Wismuthlösungen durch Wasser nicht.

10. Werden Wismuthverbindungen mit *Soda* gemengt im Kohlengrübchen der *Reductionsflamme* ausgesetzt, so erhält man spröde, unter dem Hammer zerspringende Wismuthkörner. Gleichzeitig beschlägt sich die Kohle mit einem geringen, heiss orangefarbigem, kalt gelben Anflug von Oxyd.

§. 122.

d. Cadmiumoxyd (CdO).

1. Das metallische Cadmium ist zinnweiss, glänzend, nicht sehr hart, dehnbar, schmilzt unter der Rothglühhitze, verdampft etwas über dem Siedepunkte des Quecksilbers, lässt sich daher in einer Glasröhre leicht sublimiren. Vor dem Löthrohre auf Kohle erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit braunem, die Kohle beschlagendem Rauche von Oxyd. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure lösen es unter Wasserstoffentwicklung auf, am leichtesten aber wird es von Salpetersäure gelöst.

2. Das Cadmiumoxyd ist ein braunes, feuerbeständiges Pulver. Sein Hydrat ist weiss. In Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure sind beide leicht auflöslich.

3. Die Cadmiumoxydsalze sind farblos oder weiss, zum Theil in Wasser löslich. Die löslichen röthen im neutralen Zustande Lackmus und werden beim Glühen zersetzt.

4. *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* bewirken in alkalischen, neutralen und sauren Lösungen lebhaft gelbe, in verdünnten Säuren, in Alkalien, alkalischen Schwefelmetallen und Cyankalium (Unterschied von Kupfer) unlösliche Niederschläge von Schwefelcadmium (CdS). Kochende Salpetersäure sowie kochende Salzsäure und kochende verdünnte Schwefelsäure (Unterschied von Kupfer) zersetzen und lösen es mit Leichtigkeit. Lösungen mit zu grossem Säureüberschuss werden durch Schwefelwasserstoff erst nach dem Verdünnen gefällt.

5. *Kali* oder *Natron* bewirken einen weissen, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlöslichen Niederschlag von Cadmiumoxydhydrat (CdO, HO).

6. *Ammon* schlägt ebenfalls weisses Oxydhydrat nieder, überschüssiges *Ammon* aber löst den Niederschlag wieder leicht und vollständig zur farblosen Flüssigkeit auf.

7. *Kohlensaures Natron* und *kohlensaures Ammon* bewirken weisse, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlösliche Niederschläge von kohlen-saurem Cadmiumoxyd (CdO, CO_2). Ammonsalze beeinträchtigen die Fällung wesentlich, freies *Ammon* hindert sie. Von Cyankaliumlösung wird der Niederschlag leicht aufgenommen. Aus verdünnten Lösungen setzt er sich erst bei längerem Stehen ab, Erwärmen befördert die Abscheidung wesentlich.

8. Werden Cadmiumverbindungen mit *Soda* gemengt und im Kohlengrübchen der *Reductionsflamme* ausgesetzt, so beschlägt sich die Kohle, indem das reducirte Metall sogleich wieder verflüchtigt und beim Durchgange durch die äussere Flamme oxydirt wird, mit einem braungelben Anflug von Cadmiumoxyd, der sich am deutlichsten nach dem Erkalten wahrnehmen lässt.

§. 123.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Die Metalloxyde der zweiten Abtheilung der fünften Gruppe können, wie angeführt, vom Quecksilberoxydul und Silberoxyd durch Salzsäure vollständig, vom Bleioxyd aber nur unvollständig geschieden werden. Spuren von Quecksilberoxydsalz, welche anfangs von dem gefällten Chlorsilber durch Flächenanziehung zurückgehalten werden, gehen beim Auswaschen vollständig in Lösung über (G. J. Mulder). — Das Quecksilberoxyd ist von den anderen durch die Unlöslichkeit der ihm entsprechenden Schwefelungsstufe in kochender Salpetersäure unterschieden. Dieses Verhalten bietet ein bequemes Mittel zu seiner Trennung dar; man hat nur dabei zu beachten, dass man die Schwefelmetalle, bevor man sie mit Salpetersäure kocht, von etwa anwesendem Chlorwasserstoff oder Chlormetall durch Auswaschen vollständig befreit. Die Reactionen mit Zinnchlorür oder metallischem Kupfer, wie auch die auf trockenem Wege, lassen es ausserdem, wenn das Oxydul entfernt ist, mit Leichtigkeit erkennen. — Wählt man den nassen Weg, so bringt man das Schwefelquecksilber am besten in Lösung, indem man es mit Salzsäure und einem Körnchen chloresäuren Kalis erhitzt. — Von den noch übrigen Oxyden scheidet sich das Bleioxyd bei Zusatz von Schwefelsäure aus. Die Abscheidung ist am vollständigsten, wenn man die Flüssigkeit nach Zusatz von überschüssiger verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade verdampft, den Rückstand mit etwas Schwefelsäure enthaltendem Wasser verdünnt und das unlöslich gebliebene schwefelsaure Bleioxyd sogleich abfiltrirt. Dasselbe kann auf trockenem Wege nach §. 117. 10 oder auch auf folgende Weise näher ge-

prüft werden. Man übergiesst ein Theilchen mit etwas Lösung von chromsaurem Kali und erwärmt. Der weisse Niederschlag geht hierdurch in gelbes chromsaures Bleioxyd über. Wäscht man dieses aus, fügt etwas Kali- oder Natronlauge zu und erwärmt, so löst sich der Niederschlag klar auf, und säuert man nun mit Essigsäure an, so erhält man neuerdings einen gelben Niederschlag von chromsaurem Bleioxyd. — Nach Abscheidung des Quecksilber- und Bleioxyds lässt sich das Wismuthoxyd durch im Ueberschuss zugesetztes Ammon vom Kupfer- und Cadmiumoxyd trennen, da die letzteren im Ammonüberschuss löslich sind. Löst man den abfiltrirten Niederschlag auf einem Uhrglase in einem oder zwei Tropfen Salzsäure und setzt Wasser zu, so gereicht die entstehende milchige Trübung zur Bestätigung. — Die Gegenwart einer bedeutenden Menge von Kupferoxyd verräth sich leicht durch die blaue Farbe der ammoniakalischen Lösung. Kleinere Mengen entdeckt man, indem man diese fast zur Trockne verdampft, ein wenig Essigsäure und dann Ferrocyankalium zusetzt. — Die Trennung des Kupferoxyds vom Cadmiumoxyd bewerkstelligt man, indem man auf die Schwefelmetalle Cyankalium oder aber siedende verdünnte Schwefelsäure (1 Thl. concentrirte Säure, 5 Thle. Wasser) einwirken lässt. Man fällt die Lösung beider durch Schwefelwasserstoff und trennt den Niederschlag durch Decantation oder Filtration von der Flüssigkeit. Behandelt man ihn dann mit etwas Wasser und einem Stückchen Cyankalium, so löst sich das Schwefelkupfer, während das gelbe Schwefelcadmium ungelöst bleibt; — kocht man den Niederschlag der gemengten Schwefelmetalle mit verdünnter Schwefelsäure, so bleibt das Schwefelkupfer ungelöst, während sich das Schwefelcadmium löst. Im Filtrate erhält man daher durch Schwefelwasserstoff gelbes Schwefelcadmium (A. W. Hofmann).

Besondere Reactionen der seltener vorkommenden Oxyde der fünften Gruppe.

§. 124.

a. **Palladiumoxydul** (PdO). Das Palladium kommt gediegen vor, zuweilen mit Gold und Silber legirt, selten, namentlich mit oder in Platinerzen. Die Farbe des Palladiums ist etwas dunkler als die des Platins, mit dem es im Uebrigen grosse Aehnlichkeit hat. Das Palladium schmilzt sehr schwer, läuft an der Luft in dunkler Glühhitze blau an, erhält aber, stärker geglüht, seinen Metallglanz und seine helle Farbe wieder. Es löst sich schwierig in reiner, etwas leichter in salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure, sehr wenig in kochender concentrirter Schwefelsäure, wohl aber in schmelzendem saurem schwefelsaurem Kali, leicht in Königswasser. Seine Oxydationsstufen sind: Pd_2O (Palladiumsuboxyd), PdO (Oxydul) und PdO_2 (Oxyd). — Das Palladiumoxydul ist schwarz, sein Hydrat dunkelbraun, beide zerfallen, stark geglüht, in Sauerstoff und Metall. — Das Palladiumoxyd (PdO_2) ist schwarz, löst sich beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure unter Chlorentwicklung zu Chlorür. Die Palladiumoxydulsalze sind meist in Wasser löslich, braun oder rothbraun, ihre Lösungen sind concentrirt rothbraun, verdünnt gelb, aus der des salpetersauren Oxyduls wird bei geringem Ueberschuss an Säure durch Wasser ein braunes basisches Salz gefällt. Beim Glühen werden so-

wohl die Sauerstoffsalze als das Chlorür zersetzt und hinterlassen Palladium. *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* fallen aus sauren oder neutralen Lösungen schwarzes Palladiumsulfür. Dasselbe löst sich nicht in Schwefelammonium, wohl aber in kochender Salzsäure, leicht in Königswasser. — Aus der Lösung des Chlorürs fällt: *Kali* braunes basisches, im Ueberschuss des Fällungsmittels lösliches Salz, — *Ammon* fleischrothes Palladiumchlorür-Ammoniak (PdCl, NH_3), in überschüssigem Ammon zur farblosen Flüssigkeit löslich, aus welcher Salzsäure gelbes krystallinisches Chlorpalladammonium ($\text{N Pd H}_3, \text{Cl}$) fällt. — *Cyanquecksilber* fällt gelblich weisses, gelatinöses, in Salzsäure und in Ammon lösliches Palladiumcyanür (besonders charakteristische Reaction). — *Zinnchlorür* erzeugt bei Abwesenheit freier Salzsäure einen braunschwarzen Niederschlag, bei Anwesenheit derselben eine erst rothe, dann braune, endlich grüne Lösung, welche bei Zusatz von Wasser bräunlich roth wird. — *Eisenwitriol* bewirkt eine sich an die Gefässwände absetzende Fällung von Palladium. — *Jodkalium* fällt schwarzes Palladiumjodür (besonders charakteristisch). — *Chlorkalium* fällt aus ganz concentrirten Lösungen Kalium-Palladiumchlorür ($\text{K Cl}, \text{Pd Cl}$) in goldgelben, in Wasser mit dunkelrother Farbe leicht löslichen, in absolutem Weingeist unlöslichen Nadeln. — *Salpetrigsaures Kali* bewirkt in nicht zu verdünnten Lösungen einen gelblichen krystallinischen, bei längerem Stehen röthlich werdenden, in viel Wasser löslichen Niederschlag.

b. **Rhodiumsesquioxyd (Rh_2O_3).** Das Rhodium kommt in geringer Menge in den Platinerzen vor. Fast silberweisses, sehr dehnbares, sehr schwer schmelzbares Metall oder — auf nassem Wege abgeschieden — graues Pulver. Letzteres nimmt beim Rothglühen an der Luft Sauerstoff auf, gibt ihn aber, stärker geglüht, wieder ab. Das Rhodium löst sich in keiner Säure, selbst in Königswasser nur dann, wenn es mit Platin, Kupfer etc., nicht wenn es mit Gold oder Silber legirt ist. Schmelzendes Phosphorsäurehydrat und schmelzendes saures schwefelsaures Kali lösen es zu Sesquioxidsalz auf. Das Rhodium bildet vier Oxydationsstufen: RhO (Oxydul), Rh_2O_3 (Sesquioxyd), RhO_2 (Oxyd) und die schwache Säure (RhO_4). Das Rhodiumsesquioxyd ist grau, es bildet ein gelbes und ein bräunlich schwarzes Hydrat, ist nicht in Säuren, wohl aber in den beim Metall genannten Schmelzmitteln löslich. Die Lösungen sind rosenroth. *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* fallen bei längerer Einwirkung, namentlich in der Wärme, braunes Schwefel-Rhodium, welches sich nicht in Schwefelammonium, wohl aber in kochender Salpetersäure löst. *Kalihydrat* in nicht zu grossem Ueberschuss zugesetzt, bewirkt in Sesquioxidlösungen sogleich einen gelben Niederschlag von Sesquioxidhydrat ($\text{Rh}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O}$), der bei gewöhnlicher Temperatur in Kaliüberschuss löslich ist; beim Kochen der gelben Lösung schlägt sich schwarzbraunes $\text{Rh}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ nieder. — In den Lösungen des Sesquichlorids entsteht durch Kalihydrat anfänglich keine Fällung, bei Zusatz von Alkohol aber scheidet sich bald schwarzes $\text{Rh}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ aus (Claus). *Ammon* bewirkt nach einiger Zeit einen gelben, in Salzsäure löslichen Niederschlag. *Zink* fällt schwarzes metallisches Rhodium. Beim Erhitzen mit *salpetrigsaurem Kali* wird Rhodiumsesquichloridlösung gelb und scheidet ein orangegelbes, wenig in Wasser, aber leicht in Salzsäure lösliches Pulver ab, während ein anderer Theil des Rhodiums in ein gelbes, in Wasser lösliches, durch Alkohol fällbares Salz übergeht (Gibbs). Alle festen Rhodiumverbindungen liefern, in *Wasserstoff* geglüht, Metall, welches durch seine Unlöslichkeit in Königswasser, seine Löslichkeit in schmelzendem saurem schwefelsaurem Kali und das Verhalten dieser Lösung zu Kali und Alkohol gut charakterisirt ist.

c. **Oxyde des Osmiums.** Das Osmium kommt in den Platinerzen als Osmium-Iridium etc. selten vor. Schwarzes Pulver, oder grau metallglänzend, nicht schmelzbar. Sowohl das Metall als das Oxydul (OsO) und Oxyd (OsO_2) oxydiren sich, an der Luft erhitzt, leicht und liefern sich verflüchtigende Osmiumsäure (OsO_4), welche sich durch einen äusserst stechenden, unangenehm

men, dem Chlor und Jod ähnlichen Geruch zu erkennen gibt (höchst charakteristisch). Bringt man ein wenig Osmium auf einem Streifchen Platinblech in eine Gas- oder Weingeistflamme, und zwar in halber Höhe der Flamme in den äusseren Mantel, so wird die Flamme im auffallendsten Grade leuchtend. Selbst geringe Spuren von Osmium lassen sich so in osmiumhaltigem Iridium entdecken, doch tritt die Erscheinung dann nur einen Augenblick ein; sie lässt sich aber wiederholen, wenn man die Probe erst in die Reductionsflamme, dann wieder in den äusseren Mantel bringt. *Salpetersäure*, namentlich rothe rauchende, sowie Königswasser lösen Osmium zu Osmiumsäure. Erwärmen begünstigt, aber es verflüchtigt sich alsdann Osmiumsäure. Sehr stark geglühtes Osmium löst sich nicht in Säuren. Man schmelzt es mit Salpeter und destillirt die gelöste Schmelze mit Salpetersäure; die Osmiumsäure findet sich im Destillat. — Beim Erhitzen des Osmiums in trockenem und luftfreiem Chlorgas bildet sich, aber immer nur in geringer Menge, erst blauschwarzes Osmiumchlorür (OsCl), dann flüchtigeres mennigrothes Chlorid (OsCl_2), bei Anwendung feuchten Chlorgases entsteht ein grünes Gemenge von Chlorür mit Chlorid. Das Chlorür löst sich mit blauer, das Chlorid mit gelber, beide zusammen mit grüner Farbe, welche dann in roth übergeht. Die Lösungen zersetzen sich bald, indem Osmiumsäure (OsO_4), Salzsäure und ein Gemenge von Osmiumoxydul (OsO) und Osmiumoxyd (OsO_2) entsteht, welches sich als schwarzes Pulver abscheidet. Beim Erhitzen eines Gemenges von Osmiumpulver oder von Schwefelosmium und Chlorkalium in Chlorgas entsteht Kaliumosmiumchlorid, wenig in Wasser, nicht in Alkohol lösliche Octaëderchen darstellend. Die Lösung ist haltbarer als die des Chlorids. Kali entfärbt die Lösung, beim Sieden scheidet sich blauschwarzes Osmiumoxydhydrat, beim Zusammenschmelzen des Kaliumosmiumchlorids mit kohlensaurem Natron scheidet sich schwarzgraues Osmiumoxyd (OsO_2) aus. Die wasserfreie Osmiumsäure (OsO_4) verdient (nach Claus, der sie deshalb Osmiumhypersäure nennt) eigentlich den Namen einer Säure nicht; sie reagirt nicht auf Pflanzenfarben und bildet keine Salze. Sie ist im wasserfreien Zustande weiss, krystallinisch, bei gelindem Erwärmen schmelzbar, etwa bei 100°C . kommt sie ins Sieden, die Dämpfe reizen Nase und Augen aufs Stärkste. Mit Wasser erhitzt, schmilzt sie und löst sich nur langsam. Die Lösung riecht stark, reizend, unangenehm. *Alkalien* färben die Lösung in Folge der Bildung von osmigsurem Kali (KO, OsO_3) gelb, destillirt man, so geht der grösste Theil der Osmiumsäure über (höchst charakteristisch), der Rest zerfällt in Sauerstoff und osmige Säure und beim Sieden in Osmiumsäure, Osmiumoxyd und freies Kali. — Die Osmiumsäure entfärbt *Indigolösung*, scheidet aus *Jodkaliumlösung* Jod ab, verwandelt *Alkohol* in Aldehyd und Essigsäure. *Salpetrigsaures Kali* reducirt leicht zu osmigsurem Kali. — *Schwefelwasserstoff* fällt braunschwarzes Schwefelosmium, welches sich nur bei Anwesenheit einer stärkeren freien Säure abscheidet; der Niederschlag löst sich nicht in Schwefelammonium. *Schwefligsaures Natron* färbt tief blaviolett, allmählich scheidet sich, namentlich beim Verdampfen oder beim Erwärmen mit schwefelsaurem oder kohlensaurem Natron, schwarzblaues schwefligsaures Osmiumoxydul aus. *Eisenwitriol* fällt schwarzes Oxyd, *Zinnchlorür* fällt braun, der Niederschlag löst sich in Salzsäure zu einer braunen Flüssigkeit, *Zink* und viele Metalle veranlassen bei Anwesenheit einer freien stärkeren Säure Ausscheidung metallischen Osmiums. — Beim Glühen im Wasserstoffstrom liefern alle Osmiumverbindungen metallisches Osmium.

d. *Oxyde des Rutheniums*. Das Ruthenium kommt in geringer Menge in den Platinerzen vor. Sprödes, grauweisses, schwer schmelzbares Metall, wird von Königswasser kaum, von schmelzendem saurem schwefelsaurem Kali nicht angegriffen, liefert, an der Luft geglüht, blauschwarzes, in Säuren unlösliches Oxyd (Ru_2O_3), gibt, mit Chlorkalium im Chlorstrom geglüht, Kalium-Rutheniumchlorid, mit Salpeter, mit Kalihydrat oder mit chlorsaurem Kali geschmolzen, ruthensaures Kali (KO, RuO_3). Letztere Schmelze ist grünschwarz, löst sich zur orangegelben

Flüssigkeit, welche die Haut, durch Reduction und Ausscheidung schwarzen Oxyds, schwarz färbt. Säuren schlagen aus der Lösung schwarzes Oxyd nieder, welches sich in Salzsäure zur orangefarbenen Flüssigkeit löst. Diese Lösung zerfällt, erhitzt, in Salzsäure und braunschwarzes, lange suspendirt bleibendes, sehr stark tingirendes Oxyd, — sie liefert, wenn concentrirt, mit Chlorkalium und Chlorammonium krystallinische, violett-schillernde Niederschläge, welche, mit Wasser gekocht, schwarzes Oxychlorür abscheiden. *Kali* fällt schwarzes Rutheniumoxydhydrat, unlöslich in Alkalien, löslich in Säuren, *Schwefelwasserstoffgas* bringt anfangs keine Veränderung hervor, aber nach einiger Zeit wird die Flüssigkeit lasurblau und es schlägt sich braunes Schwefelruthenium nieder (sehr charakteristisch), *Schwefelammonium* fällt braunschwarz, der Niederschlag löst sich kaum im Ueberschuss des Fällungsmittels. *Rhodankalium* erzeugt (bei Abwesenheit anderer Metalle der Platinerze) nach einiger Zeit eine rothe, allmählich purpurrothe, beim Erhitzen schön violette Färbung (sehr charakteristisch). *Zink* veranlasst zuerst lasurblaue Färbung, später wird, unter Entfärbung der Flüssigkeit, metallisches Ruthenium gefällt. *Salpetersaures Kali* färbt die Lösung orangegelb unter Bildung eines in Wasser und Alkohol leicht löslichen Doppelsalzes, dessen alkalische Lösung, mit wenig farblosem Schwefelammonium versetzt, carmoisinroth wird (charakteristisch), bei Zusatz von mehr Schwefelammonium fällt Schwefelruthenium nieder.

§. 125.

Sechste Gruppe.

Häufiger vorkommende Oxyde: Goldoxyd, Platin oxyd, Zinn oxydul, Zinn oxyd, Antimon oxyd, arsenige und Arsensäure.

Seltener vorkommende Oxyde: Oxyde des Iridiums, Molybdäns, Wolframs, Tellurs, Selens.

Die höheren Oxyde der zur sechsten Gruppe gerechneten Elemente sind alle mehr oder weniger ausgesprochene Säuren; wir handeln sie aber hier ab, weil sie von den niederen Sauerstoffstufen derselben Elemente, denen sie in ihrem Verhalten zu Schwefelwasserstoff ganz nahe stehen, nicht wohl getrennt werden können.

Eigenschaften der Gruppe. Die den genannten Oxyden entsprechenden Schwefelungsstufen sind in verdünnten Säuren unlöslich. Mit alkalischen Schwefelmetallen verbinden sie sich, geradezu oder unter Aufnahme von Schwefel, zu löslichen Schwefelsalzen, in welchen sie die Rolle der Sulfosäuren spielen. Es werden daher oben genannte Oxyde, wie die der fünften Gruppe, durch Schwefelwasserstoff aus angesäuerten Lösungen vollständig gefällt. Die niedergeschlagenen Schwefelmetalle unterscheiden sich aber von denen der fünften Gruppe dadurch, dass sie sich in Schwefelammonium, Schwefelkalium u. s. w. lösen und durch Zusatz von Säuren aus diesen Lösungen wieder gefällt werden.

Wir bringen zur Erleichterung der Uebersicht die häufiger vorkommenden Oxyde dieser Gruppe in zwei Abtheilungen und unterscheiden:

1. solche, deren entsprechende Schwefelungsstufen in Salzsäure und in Salpetersäure unlöslich sind und

beim Schmelzen mit salpetersaurem und kohlen saurem Natron regulinische Metalle liefern, nämlich Goldoxyd und Platin-oxyd;

2. solche, deren entsprechende Schwefelverbindungen in kochender Salzsäure oder Salpetersäure löslich sind und beim Schmelzen mit salpetersaurem und kohlen saurem Natron in Oxyde oder Säuren übergehen. Die angeführten Oxyde des Antimons, Zinns und Arseniks.

Erste Abtheilung.

Besondere Reactionen.

§. 126.

a. Goldoxyd (AuO_3).

1. Das metallische Gold ist gelb, sehr glänzend, ziemlich weich, äusserst dehnbar, schmilzt schwierig, oxydirt sich beim Glühen an der Luft nicht, löst sich nicht in Salzsäure, in Salpetersäure und in Schwefelsäure, wohl aber in Chlor enthaltenden oder Chlor entwickelnden Flüssigkeiten, z. B. in Königswasser. Die Lösungen enthalten Goldchlorid.

2. Das Goldoxyd ist ein schwarzbraunes, sein Hydrat ein kastanienbraunes Pulver. Beide werden durch Licht und Wärme reducirt, von Salzsäure leicht, von verdünnten Sauerstoffsäuren hingegen nicht gelöst. Concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure lösen ein wenig Goldoxyd. Wasser scheidet es aus den Lösungen wieder ab. Das Goldoxydul (AuO) ist violett-schwarz, zerfällt beim Erhitzen in Gold und Sauerstoff.

3. Sauerstoffsalze des Goldes sind so gut wie nicht bekannt. Die Haloidsalze sind gelb, ihre Lösungen zeigen diese Färbung bis zu grosser Verdünnung. Alle werden beim Glühen mit Leichtigkeit zerlegt. Neutrale Goldchloridlösung röthet Lackmus.

4. *Schwefelwasserstoff* fällt aus einer neutralen oder sauren Goldchloridlösung alles Gold aus. Behandelt man in der Kälte, so ist der braunschwarze Niederschlag Goldsulfid (AuS_3), behandelt man in der Siedhitze, Goldsulfür (AuS). Die Niederschläge lösen sich nicht in Salzsäure oder Salpetersäure, wohl aber in Königswasser. Sie lösen sich nicht in farblosem Schwefelammonium, wohl aber in gelbem; leichter noch in gelbem Schwefelnatrium oder Schwefelkalium.

5. *Schwefelammonium* fällt braunschwarzes Goldsulfid (AuS_3). Ein Uebermaass des Fällungsmittels löst den Niederschlag nur dann wieder auf, wenn das Schwefelammonium überschüssigen Schwefel enthält.

6. *Ammon* bewirkt, jedoch nur in concentrirten Lösungen, röthlich gelbe Niederschläge von Goldoxydammoniak (Knallgold). Je saurer

die Lösung ist, und je mehr überschüssiges Ammon zugesetzt wird, um so mehr Gold bleibt gelöst.

7. *Zinnchlorür* enthaltendes *Zinnchlorür* (durch Vermischen von Zinnchlorürlösung mit ein wenig Chlorwasser leicht zu erhalten) erzeugt auch in höchst verdünnten Goldlösungen einen purpurrothen, zuweilen mehr violetten oder ins Braunrothe neigenden Niederschlag oder eine solche Färbung von sogenanntem Goldpurpur (einer wasserhaltigen Verbindung von Zinnoxid-Goldoxydul mit Zinnoxid-Zinnoxidul: AuO , $\text{SnO}_2 + \text{SnO}$, $\text{SnO}_2 + 4\text{HO}$). Der Niederschlag ist in Salzsäure unlöslich.

8. *Eisenoxydsalze* reduciren das Goldchlorid in seinen Lösungen und scheiden metallisches Gold in Gestalt eines höchst feinen, braunen Pulvers daraus ab. Die Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag suspendirt ist, erscheint bei durchfallendem Lichte schwärzlich-blau. Der getrocknete Niederschlag, mit einer Messerklinge gedrückt, zeigt Metallglanz.

9. *Salpetrigsaures Kali* bewirkt auch in stark verdünnten Goldlösungen eine Fällung von metallischem Gold. Bei sehr starker Verdünnung erscheint die Flüssigkeit anfangs nur blau gefärbt.

10. Fügt man zu einer Goldchloridlösung Kali oder Natron im Ueberschuss, so bleibt sie klar, bei Zusatz von *Gerbsäure* scheidet sich metallisches Gold ab. Erwärmen begünstigt die Ausscheidung.

§. 127.

b. Platinoyd (PtO_2).

1. Das metallische Platin ist hellstahlgrau, sehr glänzend, ziemlich hart, sehr dehnbar, sehr schwer schmelzbar, oxydirt sich nicht beim Glühen an der Luft. — Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure lösen es nicht, Königswasser dagegen löst es, namentlich beim Erwärmen. Die Lösung enthält Platinchlorid (PtCl_2).

2. Das Platinoyd ist ein schwarzbraunes, sein Hydrat ein rothbraunes Pulver. Beide werden beim Erhitzen reducirt. Sie sind in Salzsäure leicht, in Sauerstoffsäuren schwer löslich. Das Platinoydul (PtO) ist schwarz, sein Hydrat braun, beide gehen beim Glühen in Metall über.

3. Die Platinoydsalze werden beim Glühen zerlegt. Sie haben eine gelbe Farbe. Das Platinchlorid ist rothbraun, seine Lösung bis zu grosser Verdünnung rothgelb; sie röthet Lackmus. Das Platinchlorid geht bei ganz schwacher Glühhitze in Platinchlorür (PtCl), bei stärkerer in Platin über. Eine Platinchlorür enthaltende Platinchloridlösung ist tief dunkelbraun.

4. *Schwefelwasserstoff* schlägt in der Kälte aus sauren und neutralen Lösungen, aber immer erst nach längerem Stehen, schwarzbraunes

Schwefelplatin (PtS_2) nieder. Erhitzt man jedoch die schwefelwasserstoffhaltige Lösung, so entsteht der Niederschlag sogleich. Alkalische Schwefelmetalle, namentlich höher geschwefelte, lösen ihn, wenn sie in grossem Ueberschuss angewendet werden. In Salzsäure, wie auch in Salpetersäure, ist das Schwefelplatin unlöslich, Königswasser nimmt es auf.

5. *Schwefelammonium* bewirkt denselben Niederschlag, von einem grossen Uebermaasse des Fällungsmittels wird er, wenn dieses überschüssigen Schwefel enthält, langsam und schwierig, zuletzt aber vollständig aufgenommen. Säuren fällen ihn aus der rothbraunen Lösung unverändert.

6. *Chlorkalium* und *Chlorammonium* (und somit natürlich auch Kali und Ammon bei Gegenwart von Salzsäure) bewirken in nicht allzu verdünnten Lösungen von Platinchlorid gelbe, krystallinische Niederschläge von Kalium- und Ammoniumplatinchlorid. Aus verdünnten Lösungen erhält man die Niederschläge, wenn man die mit den Fällungsmitteln versetzte Lösung im Wasserbade verdampft und den Rückstand mit wenig Wasser oder mit schwachem Weingeist behandelt. Die Niederschläge lösen sich in Säuren nicht mehr als in Wasser, sie lösen sich aber beim Erhitzen mit Kalilauge. — Das Ammoniumplatinchlorid hinterlässt beim Glühen Platinschwamm, das Kaliumplatinchlorid Platin und Chlorkalium. Die Zersetzung des letzteren ist nur dann vollständig, wenn das Glühen im Wasserstoffstrom oder unter Zusatz von etwas Oxalsäure stattfindet.

7. *Zinnchlorür* bewirkt in Lösungen, welche viel freie Salzsäure enthalten, in Folge einer Reduction des Platinchlorids zu Chlorür eine intensive dunkelrothe bis braunrothe Färbung der Flüssigkeit, aber keinen Niederschlag.

8. *Eisenvitriol* fällt Platinchloridlösung nicht, wenn man nicht sehr lange Zeit hindurch kocht, in welchem Falle das Chlorid endlich unter Ausscheidung von Platin reducirt wird.

§. 128.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Die Reactionen des Goldes und Platins gestatten, wenigstens theilweise, sowohl eine Erkennung dieser Metalle bei Gegenwart vieler anderer Oxyde, als auch namentlich dann, wenn Platin und Gold sich in einer Lösung befinden. Im letzteren Falle dampft man am besten die Lösung mit Salmiak bei gelinder Wärme zur Trockne und behandelt den Rückstand mit schwachem Weingeist, um das Platin im Niederschlage, das Gold in Lösung zu bekommen. Ersterer liefert beim Glühen Platin, aus letzterer kann nach Verdunstung des Weingeistes das Gold durch Eisenvitriol gefällt werden.

Zweite Abtheilung.

Besondere Reactionen.

§. 129.

a. Zinnoxydul (SnO).

1. Das metallische Zinn ist hell-grauweiss, stark glänzend, weich, dehnbar, knistert beim Biegen, oxydirt sich, an der Luft erhitzt, zu grauweissem Oxyd, beschlägt, auf der Kohle vor dem Löthrohr erhitzt, dieselbe weiss. Concentrirte Salzsäure löst das Zinn unter Wasserstoffentwicklung zu Chlorür, Königswasser je nach Umständen zu Chlorür und Chlorid, oder nur zu Chlorid. Verdünnte Schwefelsäure löst es schwierig, concentrirte verwandelt es beim Erhitzen in schwefelsaures Oxyd. Mässig verdünnte Salpetersäure oxydirt es, namentlich beim Erwärmen, leicht, das gebildete weisse Oxyd (Metazinnsäurehydrat, $\text{SnO}_2, 2\text{HO}$) löst sich nicht in der überschüssigen Säure.

2. Das Zinnoxydul ist ein schwarzes oder grauschwarzes Pulver, sein Hydrat ist weiss. Mit Cyankalium geschmolzen wird es reducirt. In Salzsäure ist es leicht löslich. Salpetersäure verwandelt es in im Ueberschusse der Säure unlösliches Metazinnsäurehydrat.

3. Die Zinnoxydulsalze werden beim Erhitzen zerlegt; sie sind farblos. Die löslichen röthen im neutralen Zustande Lackmus. Die Zinnoxydulsalze ziehen begierig Sauerstoff aus der Luft an und gehen theilweise oder ganz in Oxydsalze über. Auch das Zinnchlorür absorbirt im krystallisirten wie im gelösten Zustande Sauerstoff, es bildet sich unlösliches Zinnoxydul-Zinnchlorür und Zinnchlorid; daher wird die Lösung des Zinnchlorürs bald trübe, wenn das Glas oft geöffnet wird und wenig freie Säure vorhanden ist, — daher löst sich nur ganz frisch bereitetes Zinnchlorür klar in luftfreiem Wasser, während sich aufbewahrte Zinnchlorürkrystalle nur in salzsäurehaltigem Wasser klar lösen lassen.

4. Schwefelwasserstoff fällt aus neutralen und sauren, nicht aber, oder wenigstens nicht vollständig, aus alkalischen Lösungen dunkelbraunes wasserhaltiges Zinnsulfür (SnS). Eine sehr grosse Menge freier Salzsäure kann die Fällung verhindern. Das Zinnsulfür löst sich in Einfach-Schwefelammonium nicht oder kaum, in gelbem, höher geschwefeltem leicht. Aus dieser Lösung fallen Säuren gelbes Sulfid, gemengt mit Schwefel. Das Zinnsulfür löst sich auch in Kali- und Natronlauge, Säuren fallen aus diesen Lösungen braunes Sulfür. Kochende Salzsäure löst es unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung; kochende Salpetersäure verwandelt es in unlösliches Metazinnsäurehydrat.

5. Schwefelammonium bewirkt denselben Niederschlag von wasserhaltigem Zinnsulfür.

6. *Kali, Natron, Ammon*, sowie *kohlensaure Alkalien* fällen weisses voluminöses Zinnoxidulhydrat (SnO, HO), welches von überschüssigem Kali oder Natron leicht aufgenommen wird, im Uebermaasse der anderen Fällungsmittel aber unlöslich ist. Dampft man die kalische Lösung rasch ein, so entsteht gelöst bleibendes Zinnoxid-Kali, während metallisches Zinn niederfällt; dampft man dagegen langsam ein, so scheidet sich krystallinisches wasserfreies Oxydul ab.

7. *Goldchlorid* bewirkt in Zinnchlorür- oder mit Salzsäure vermischten Zinnoxidulsalzlösungen, je nachdem dieselben mehr oder weniger frei von Zinnchlorid und mehr oder minder concentrirt sind, einen braunen, rothbraunen oder auch purpurrothen Niederschlag (vergl. §. 126. 7), in sehr verdünnten Lösungen entsteht nur eine mehr oder minder braune oder rothe Färbung.

8. Wird Zinnchlorür- oder mit Salzsäure vermischte Zinnoxidul-lösung zu überschüssiger *Quecksilberchloridlösung* gesetzt, so entsteht, indem das Zinnsalz dem Quecksilberchlorid die Hälfte seines Chlors entzieht, ein weisser Niederschlag von Quecksilberchlorür.

9. Bringt man eine Zinnoxidul oder Zinnchlorür und Salzsäure enthaltende Flüssigkeit mit einer Mischung von Ferridcyankalium und Eisenchlorid zusammen, so scheidet sich, durch Reduction des Eisenferridcyanids (Fe_2Cfdy) zu Eisenferrocyanid (Fe_4Cfy_3), sogleich ein Niederschlag von Berlinerblau ab ($\text{Fe}_4\text{Cfy}_4^*) + 2\text{HCl} + 2\text{SnCl} = \text{Fe}_4\text{Cfy}_3 + \text{H}_2\text{Cfy} + 2\text{SnCl}_2$). Diese Reaction ist äusserst empfindlich, aber nur dann entscheidend, wenn sonstige reducirende Substanzen nicht zugegen sind.

10. *Zink* fällt aus den mit Salzsäure versetzten Auflösungen der Zinnoxidulsalze metallisches Zinn, in Form grauer Blättchen oder schwammartig; nimmt man den Versuch in einem Platinschälchen vor, so färbt sich dieses nicht schwarz.

11. Werden Zinnoxidulverbindungen mit *Soda* und etwas *Borax* oder besser mit einem Gemenge von gleichen Theilen *Soda* und *Cyankalium* gemengt und im Kohlengrübchen der inneren *Löthrohrflamme* ausgesetzt, so erhält man dehnbare Körnchen von metallischem Zinn. Man erkennt dieselben am besten, wenn man die Probe nebst den umgebenden Kohlentheilen in einem Mörserchen mit Wasser heftig drückend reibt und die Kohle alsdann abschlämmt. Bei starkem Erhitzen der Zinnkörnchen beschlägt sich die Kohle mit weissem Oxyd.

§. 130.

b. Zinnoxid (SnO_2).

1. Das Zinnoxid ist ein weisses bis strohgelbes, beim Erhitzen vorübergehend braun werdendes Pulver. — Es bildet mit Säuren, Basen und Wasser zwei verschiedene Reihen von Verbindungen. — Das aus

*) $2(\text{Fe}_2\text{Cfdy}) = \text{Fe}_4\text{Cfy}_4$, denn $\text{Cfdy} = \text{C}_{12}\text{N}_6\text{Fe}_2 = 2\text{Cfy}$.

Zinnchloridlösung durch Alkalien gefällte Hydrat löst sich in Salzsäure leicht, das durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn dargestellte — das Metazinnsäurehydrat — nicht. Kocht man aber letzteres damit eine kurze Zeit, so nimmt es Salzsäure auf, giesst man nun den Ueberschuss derselben ab und fügt Wasser zu, so löst es sich darin klar auf. Die wässrige Lösung des gewöhnlichen Zinnchlorids wird durch concentrirte Salzsäure nicht gefällt, während diese Säure in der wässrigen Lösung des Metazinnchlorids einen weissen Niederschlag von Metazinnchlorid erzeugt. — Die Lösung gewöhnlichen Zinnchlorids wird bei Zusatz von Zinnchlorür nicht gelb, während dies in auffallendem Grade der Fall ist, wenn sie Metazinnchlorid enthält (Löwenthal). Die verdünnten Lösungen beider Zinnchloride liefern beim Kochen Niederschläge von den Chloriden entsprechenden Hydraten.

2. Die Zinnoxysalze sind farblos. Die löslichen werden beim Glühen zersetzt; sie röthen im neutralen Zustande Lackmus. Das wasserfreie Zinnchlorid ist eine an der Luft stark rauchende flüchtige Flüssigkeit.

3. Schwefelwasserstoff fällt aus sämmtlichen sauren und neutralen Lösungen, besonders beim Erhitzen, einen bei überschüssiger Zinnoxidlösung weissen, flockigen, bei überschüssigem Schwefelwasserstoff matt gelben Niederschlag. Ersterer ist wohl ohne Zweifel (eine Analyse desselben ist nicht bekannt) bei Zinnchloridlösung Zinnchlorid-Zinnsulfid, letzterer ist wasserhaltiges Zinnsulfid (Sn S_2). Alkalische Lösungen werden nicht niedergeschlagen, auch eine sehr grosse Menge freier Salzsäure kann die Fällung verhindern. — Das Zinnsulfid löst sich etwas schwer in reinem, fast nicht in kohlen saurem Ammon, nicht in saurem schwefeligen Kali, leicht in Kali oder Natron, in alkalischen Schwefelmetallen, in concentrirter kochender Salzsäure, sowie in Königswasser. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in unlösliches Metazinnsäurehydrat. Beim Verpuffen des Zinnsulfids mit salpetersaurem und kohlen saurem Natron erhält man schwefelsaures Natron und Zinnoxid. Kocht man die Lösung des Zinnsulfids in Kali mit Wismuthoxyd, so bildet sich Schwefelwismuth und Zinnoxid, welches letztere in der kalischen Flüssigkeit gelöst bleibt.

4. Schwefelammonium bewirkt denselben Niederschlag von wasserhaltigem Zinnsulfid, ein Ueberschuss des Fällungsmittels nimmt ihn mit Leichtigkeit auf. Säuren scheiden aus dieser Lösung das Zinnsulfid wieder unverändert ab.

5. Kali, Natron und Ammon, kohlen saures Natron und kohlen saures Ammon bewirken weisse Niederschläge, welche je nach der Beschaffenheit der Lösung Zinnoxidhydrat oder Metazinnsäurehydrat sind. Beide lösen sich in überschüssiger Kali- oder Natronlauge leicht.

6. Im Ueberschuss zugesetztes schwefelsaures Natron oder salpetersaures Ammon (wie überhaupt die meisten neutralen Salze der Alkalien) fallen aus Zinnoxidlösungen beider Art, sofern sie nicht zu sauer

sind, alles Zinn als Oxyd- oder Metazinnsäurehydrat. Erhitzen begünstigt die Fällung: $\text{SnCl}_2 + 4 \text{NaO}, \text{SO}_3 + 4 \text{HO} = \text{SnO}_2, 2 \text{HO} + 2 \text{NaCl} + 2(\text{NaO}, \text{HO}, 2 \text{SO}_3)$.

7. *Metallisches Zink* fällt aus Zinnchloridlösung bei Gegenwart von freier Salzsäure metallisches Zinn in Gestalt grauer Blättchen oder als schwammartige Masse. Nimmt man den Versuch in einem Platinschälchen vor, so färbt sich dieses nicht schwarz (Unterschied von Antimon).

8. Vor dem Löthrohre verhalten sich die Zinnoxidverbindungen wie die des Zinnoxiduls. — Auch beim Schmelzen in einer Glasröhre oder einem Tiegel wird Zinnoxid durch Cyankalium leicht reducirt.

§. 131.

c. Antimonoxyd (SbO_3).

1. Das metallische Antimon ist bläulich-zinnweiss, glänzend, hart, spröde, leicht schmelzbar, in sehr hoher Temperatur flüchtig. Erhitzt man es auf Kohle vor dem Löthrohr, so stösst es einen dicken, weissen, die Kohle beschlagenden Rauch von Antimonoxyd aus; diese Erscheinung dauert noch eine Weile fort, auch wenn man die Probe aus der Flamme genommen hat, sie wird besonders deutlich, wenn man mit dem Löthrohr einen Luftstrom auf die Probe richtet. — Hält man dagegen diese ruhig, so dass der Rauch gerade aufsteigt, so umgibt sich das Metallkorn mit einem Netze von spiessigen, glänzenden Antimonoxydkrystallen. Salpetersäure oxydirt das Antimon leicht, verdünnte verwandelt es fast ganz in Oxyd, bei Einwirkung concentrirter bildet sich mehr und mehr Antimonsäure, siedende concentrirte oxydirt fast vollständig zu Antimonsäure; beide sind in Salpetersäure nicht ganz unlöslich, es finden sich daher in der vom Niederschlage abfiltrirten sauren Flüssigkeit stets Spuren von Antimon. Salzsäure, selbst kochende, greift das Antimon nicht an, Königswasser löst es leicht. Die Lösung enthält, je nach der Dauer der Einwirkung und der Concentration, Chlorür (SbCl_2) oder Chlorid (SbCl_3).

2. Das Antimonoxyd stellt je nach seiner Darstellungsweise entweder weisse, glänzende nadelförmige Krystalle oder ein weisses Pulver dar. Es schmilzt bei abgehaltener Luft in gelinder Glühhitze und verflüchtigt sich ohne Zersetzung in höherer Temperatur. Von Salzsäure und Weinsteinsäure wird es leicht, von Salpetersäure kaum merklich gelöst. Kocht man es mit (chlorfreier) Salzsäure und (von Jodsäure freiem) Jodkalium, so erfolgt keine Jodausscheidung (Bunsen). Mit Cyankalium geschmolzen, wird das Antimonoxyd leicht reducirt.

3. Die Antimonsäure (SbO_3) ist blassgelb, die Hydrate derselben sind weiss. Jene und diese röthen feuchtes Lackmuspapier, lösen sich in Wasser kaum, in Salpetersäure fast nicht, in erhitzter concentrirter

Salzsäure ziemlich leicht zu einer Antimonchlorid (SbCl_3) enthaltenden, bei Wasserzusatz sich trübenden Lösung. Beim Kochen der Antimonsäure mit Salzsäure und Jodkalium erfolgt Ausscheidung von Jod, welches sich in der vorhandenen Jodwasserstoffsäure mit brauner Farbe löst (Bunsen). — Beim Glühen gibt die Antimonsäure Sauerstoff ab und geht in unschmelzbares antimonsaures Antimonoxyd ($\text{SbO}_3, \text{SbO}_5$) über. Von den antimonsauren Salzen ist fast nur das Kali- und Ammonsalt in Wasser löslich, Säuren fallen aus den Lösungen Antimonsäurehydrat, Chlor-natrium fällt antimonsaures Natron (§. 90. 2).

4. Die Salze des Antimonoxys werden grösserentheils beim Glühen zersetzt, die Haloidsalze verflüchtigen sich leicht und ohne Zerlegung. Die löslichen neutralen Antimonsalze röthen Lackmus; mit viel Wasser liefern sie unlösliche basische Salze und saure, Antimonoxyd enthaltende Lösungen. So scheidet Wasser aus der Lösung des Antimonchlorürs in Salzsäure einen weissen, voluminösen, nach einiger Zeit schwer und krystallinisch werdenden Niederschlag von basischem Chlorantimon (Algarothpulver), $\text{SbCl}_3, 5\text{SbO}_3$, ab. Weinsteinsäure löst den Niederschlag mit Leichtigkeit, sie verhindert daher auch die Fällung, wenn sie vor dem Verdünnen mit Wasser zugesetzt wird. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich das basische Antimonchlorür von den unter gleichen Umständen gebildeten basischen Wismuthsalzen.

5. *Schwefelwasserstoff* schlägt das Antimon aus neutralen Lösungen des Oxyds unvollkommen, aus alkalischen nicht, oder wenigstens nicht vollständig, aus sauren aber, wenn die Menge der freien Säure (Mineralsäure) nicht allzu gross ist, vollständig als orangeröthes, amorphes Antimonsulfür (SbS_3) nieder. Der Niederschlag wird von Kali und von alkalischen Schwefelmetallen, besonders wenn diese einen Ueberschuss an Schwefel enthalten, leicht, von Ammon wenig, von doppelt-kohlensaurem Ammon aber, wenn er frei von Antimonsulfid ist, fast nicht aufgenommen. In verdünnten Säuren, sowie in saurem schwefligsaurem Kali ist er unlöslich. Concentrirte kochende Salzsäure löst denselben unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas.

Beim Erhitzen an der Luft geht der Niederschlag in ein Gemenge von antimonsaurem Antimonoxyd mit Schwefelantimon über. Wird er mit salpetersaurem Natron verpufft, so erhält man schwefelsaures und antimonsaures Natron. — Kocht man die kalische Auflösung des Antimonsulfürs mit Wismuthoxyd, so entsteht Schwefelwismuth, und in der Lösung bleibt Antimonoxyd in Kali gelöst. Schmelzt man Schwefelantimon mit Cyankalium, so bekommt man regulinisches Antimon und Rhodankalium. Nimmt man die Operation in einem unten zu einer Kugel aufgeblasenen Röhrechen oder in einem Strome von kohlensaurem Gas vor (siehe §. 132. 12), so bekommt man kein Sublimat von Antimon. Erhitzt man hingegen mit Soda oder mit Soda und Cyankalium gemengtes Schwefelantimon in einem Strome von Wasserstoffgas (vergl. §. 132. 4),

so erhält man einen Antimonspiegel in der Röhre dicht hinter der Stelle, an welcher das Gemenge lag.

Aus der salzsauren Auflösung der Antimonsäure fällt Schwefelwasserstoff Antimonsulfid (SbS_3), gemengt mit Antimonsulfür und Schwefel. Der Niederschlag löst sich beim Erhitzen mit Natronlauge oder Ammon leicht, in kaltem doppeltkohlensaurem Ammon sehr wenig, in concentrirter kochender Salzsäure leicht unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel.

6. *Schwefelammonium* bewirkt in Antimonoxylösungen einen orangerothen Niederschlag von Antimonsulfür. Ein Uebermaass des Fällungsmittels nimmt ihn, wenn es überschüssigen Schwefel enthält, leicht auf. Säuren schlagen aus dieser Lösung Antimonsulfid (SbS_3) nieder. Seine Orangefarbe erscheint jedoch alsdann meist durch beigemengten Schwefel heller.

7. *Kali, Natron, Ammon, kohlensaures Natron und kohlensaures Ammon* fallen aus den Lösungen des Antimonchlorürs oder einfacher Antimonoxysalze, weit weniger vollständig und meist erst nach einiger Zeit aus den Lösungen des Brechweinsteins oder analoger Verbindungen, weisses voluminöses Antimonoxyd, welches in einem Uebermaasse von Kali oder Natron ziemlich leicht, in Ammon fast nicht, in kohlensaurem Natron nur in der Wärme löslich ist.

8. *Metallisches Zink* scheidet aus allen Antimonoxylösungen, wenn sie keine freie Salpetersäure enthalten, metallisches Antimon als schwarzes Pulver ab. Bringt man einige Tropfen einer etwas freie Salzsäure enthaltenden Antimonlösung in ein Platinschälchen (die Innenseite eines Platintiegeldeckels) und legt ein kleines Stückchen Zink in die Lösung, so scheidet sich — unter Entwicklung von Antimonwasserstoff enthaltendem Wasserstoff — Antimon aus. Der von der Flüssigkeit bedeckte Theil des Platins färbt sich hierdurch braun oder schwarz, selbst bei sehr verdünnten Lösungen, so dass ich diese Reaction als eine ebenso empfindliche wie charakteristische bestens empfehlen kann. — Durch kalte Salzsäure verschwindet der Fleck nicht, durch Erwärmen mit Salpetersäure sogleich.

9. Versetzt man eine Auflösung von Antimonoxyd in Kali- oder Natronlauge mit *salpetersaurem Silberoxyd*, so entsteht neben dem graubraunen Niederschlag von Silberoxyd ein tief schwarzer von Silberoxydul. Fügt man jetzt Ammon im Ueberschuss zu, so löst sich jenes, während dieses ungelöst bleibt (H. Rose). Das Silberoxydul entsteht nach dem Schema $\text{KO, SbO}_3 + 4 \text{AgO} = \text{KO, SbO}_5 + 2 \text{Ag}_2\text{O}$. — Diese höchst empfindliche Reaction bietet namentlich auch ein treffliches Mittel, Antimonoxyd neben Antimonsäure nachzuweisen.

10. Bringt man eine Auflösung von Antimonoxyd in eine Flasche, in welcher aus reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt wird, so oxydirt sich das Zink nicht nur auf Kosten des Sauerstoffs aus dem Wasser, sondern auch auf Kosten dessen im Antimonoxyd.

Antimon scheidet sich also metallisch ab, ein Theil desselben verbindet sich aber im Moment der Abscheidung mit Wasserstoff zu Antimonwasserstoffgas (SbH_3). Nimmt man diese Operation in einer Gasentbindungsflasche vor, verschliesst die Oeffnung derselben mit einem Kork, in welchen der eine Schenkel einer Glasröhre gepasst ist, deren anderer in eine fein ausgezogene, am Ende abgekneipte Spitze ausgeht *), und entzündet, nachdem alle atmosphärische Luft ausgetrieben ist, das aus der feinen Oeffnung strömende Wasserstoffgas, so erscheint die Flamme durch das bei der Zersetzung des Antimonwasserstoffs sich ausscheidende, in der Flamme verbrennende Antimon bläulich grün; es erhebt sich daraus ein weisser Rauch von Antimonoxyd, der sich leicht an kalte Körper anlegt und von Wasser nicht gelöst wird. — Hält man aber einen kalten Körper, am besten eine Porzellanschale, in die Flammè, so setzt sich darauf das metallische Antimon höchst fein zertheilt, mit tiefschwarzer Farbe, als fast glanzloser Fleck ab. Erhitzt man die Glasröhre, durch welche das Gas strömt, in der Mitte zum Glühen, so nimmt die bläulich grüne Färbung der Flamme ab, und man erhält gleichzeitig zu beiden Seiten der erhitzten Stelle in der Glasröhre einen silberglänzenden Metallspiegel von Antimon.

Da die Säuren des Arsens unter gleichen Umständen ähnliche Flecken von metallischem Arsen geben, so ist es nothwendig, die entstandenen näher zu prüfen, ehe man mit Bestimmtheit sagen kann, ob sie aus Antimon bestehen oder solches enthalten. Bei den in einer Porzellanschale enthaltenen Flecken erreicht man seinen Zweck am einfachsten, indem man sie mit einer Auflösung von Chlornatron — unterchlorigsaurem Natron mit Chlornatrium — (durch Versetzen einer Chlorkalklösung mit etwas überschüssigem kohlensaurem Natron und Filtriren zu erhalten) übergiesst, wodurch sie nicht oder doch erst nach sehr langer Einwirkung verschwinden (während Arsenflecken sich sogleich lösen); — einen in der Glasröhre enthaltenen Spiegel dagegen erkennt man zunächst daran, dass er sich, wenn man ihn in der Röhre, durch welche noch Wasserstoff hindurchstreicht, erhitzt, nur bei höherer Temperatur verflüchtigt, dass das hierbei entweichende Wasserstoffgas nicht knoblauchartig riecht, dass es, entzündet, nur bei starkem Gasstrom auf Porzellan Flecken absetzt, und dass der Spiegel vor der Verflüchtigung zu kleinen glänzenden, mit der Loupe deutlich wahrnehmbaren Kügelchen schmilzt. — Eine sehr sichere Unterscheidung lässt sich ferner in der Art erzielen, dass man durch die den Anflug enthaltende Röhre einen ganz langsamen Strom von trockenem Schwefelwasserstoff leitet und den Spiegel mit einer Gas- oder Spirituslampe von aussen nach innen zu, also gegen die Richtung des Gasstromes, mässig erhitzt. Das Antimon verwandelt sich alsdann in mehr oder weniger rothgelbes, in dicken

*) Bei genauen Prüfungen ist der zur Marsh'schen Arsenprüfung gehörige Apparat (§. 132. 10) anzuwenden.

Schichten fast schwarz erscheinendes Schwefelantimon. Führt man nun durch die nämliche Glasröhre einen schwachen Strom trocknen salzsauren Gases, so verschwindet das Schwefelantimon, wenn es eine dünne Schicht bildete, augenblicklich, wenn der Anflug dicker war, in kurzer Zeit. Das Schwefelantimon setzt sich nämlich leicht mit dem Chlorwasserstoff um, und das entstehende Antimonchlorür ist in dem Strome des salzsauren Gases ausserordentlich flüchtig. Leitet man denselben in etwas Wasser, so lässt sich in diesem die Gegenwart des Antimons mit Leichtigkeit durch Schwefelwasserstoff nachweisen. Durch diese Vereinigung von Reactionen ist das Antimon von allen anderen Metallen mit Sicherheit zu unterscheiden.

Das Verhalten des Antimonwasserstoff enthaltenden Wasserstoffgases zu salpetersaurer Silberoxydlösung wird unten §. 134. 6. besprochen werden.

11. Setzt man mit *Soda* und *Cyankalium* gemengte Antimonverbindungen im Kohlengrübchen der inneren *Löthrohrflamme* aus, so erhält man spröde Kügelchen von metallischem Antimon, welche an den eigenthümlichen Erscheinungen, unter denen sie sich oxydiren, leicht erkannt werden (vergl. §. 131. 1.).

§. 132.

d. Arsenige Säure (AsO_3).

1. Das metallische Arsen ist schwarzgrau, spiegelnd; an trockner Luft behält es seinen Glanz, an feuchter verliert es denselben, indem es sich mit Suboxyd überzieht; daher erscheint das käufliche Arsenmetall matt, auf den Krystallflächen bronzefarbig schillernd. Das Arsen ist nicht sehr hart, sehr spröde, es verdampft, ohne zuvor zu schmelzen, bei dunkler Glühhitze. Die Dämpfe haben einen höchst charakteristischen, knoblauchartigen Geruch, den man dem entstehenden dampfförmigen Arsensuboxyd zuschreibt. Erhitzt man das Arsen bei vollem Luftzutritt, so verbrennt es — bei stärkerer Hitze mit bläulicher Flamme — einen weissen Rauch von arseniger Säure ausstossend, der sich an kalte Körper anlegt. Erhitzt man es in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre, so verflüchtigt es sich grösstentheils unoxydirt und legt sich über der erhitzten Stelle als glänzendes schwarzes (in sehr dünnen Schichten braunschwarzer) Sublimat (als Arsenspiegel) an. — In Berührung mit Luft und Wasser oxydirt sich das Arsen langsam zu arseniger Säure; schwache Salpetersäure oxydirt es beim Erhitzen zu arseniger Säure, welche sich nur wenig im Säureüberschuss löst, starke verwandelt es theilweise in Arsensäure; von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird es nicht gelöst, concentrirte kochende Schwefelsäure oxydirt es unter Entwicklung von schwefliger Säure zu arseniger Säure.

2. Die arsenige Säure stellt meistens entweder eine durchsichtige, glasartige oder eine weisse, porzellanartige Masse dar. Zerrieben erscheint

sie als ein sandiges, schweres, weisses Pulver. Sie verflüchtigt sich beim Erhitzen in weissen, geruchlosen Dämpfen. Nimmt man das Erhitzen in einer Glasröhre vor, so erhält man ein aus kleinen, glänzenden Octaëdern und Tetraëdern bestehendes Sublimat. Von Wasser wird die arsenige Säure gleich einem fetten Körper nur schwierig benetzt; in kaltem Wasser ist sie schwer, in heissem leichter löslich. Von Salzsäure, so wie von Kali- und Natronlauge wird sie in reichlicher Menge aufgenommen. Beim Kochen mit Königswasser löst sie sich zu Arsensäure. Sie wirkt sehr giftig.

3. Die arsenigsauren Salze zerfallen grösstentheils beim Glühen, und zwar entweder in sich verflüchtigendes Arsen und arsensaures Salz, oder in arsenige Säure und Basis. — Von den arsenigsauren Salzen sind nur die mit alkalischer Base in Wasser löslich, die in Wasser unlöslichen werden von Salzsäure aufgenommen oder wenigstens zersetzt. Das wasserfreie Arsenchlorür (AsCl_3) ist eine farblose, an der Luft rauchende, flüchtige Flüssigkeit, welche sich mit wenig Wasser mischen lässt, bei Zusatz von viel Wasser aber zerfällt in arsenige Säure, welche sich zum Theil ausscheidet, und Salzsäure, welche den Rest der arsenigen Säure in Lösung erhält. Eine Auflösung von arseniger Säure in Salzsäure lässt beim Erhitzen und Eindampfen mit dem Chlorwasserstoff Chlorarsen entweichen.

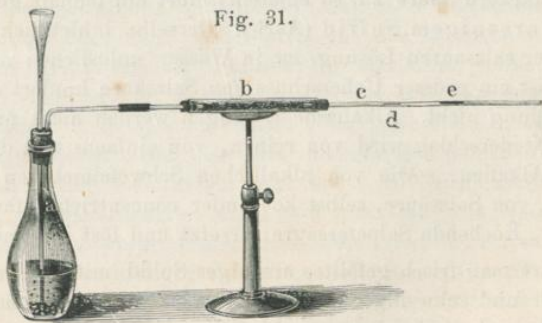
4. *Schwefelwasserstoff* färbt die wässrige Lösung der arsenigen Säure gelb, ohne einen Niederschlag zu erzeugen, auch die wässrigen Lösungen neutraler arsenigsaurer Alkalien werden nicht gefällt; fügt man aber eine stärkere Säure zu, so entsteht sofort ein lebhaft gelber Niederschlag von arsenigem Sulfid (AsS_3). Derselbe bildet sich in gleicher Weise in der salzsauren Lösung der in Wasser unlöslichen arsenigsauren Salze. Selbst ein grosser Ueberschuss von Salzsäure hindert die vollständige Ausfällung nicht. Alkalische Lösungen werden nicht niedergeschlagen. Der Niederschlag wird von reinen, von einfach- und doppelt-kohlensauren Alkalien, sowie von alkalischen Schwefelmetallen schnell und vollständig, von Salzsäure, selbst kochender concentrirter, fast nicht aufgenommen. Kochende Salpetersäure zersetzt und löst ihn leicht.

Digerirt man frisch gefälltes arseniges Sulfid mit saurem schwefligsaurem Kali und schwefliger Säure, so löst es sich, kocht man, so trübt sich die Flüssigkeit durch ausgeschiedenen Schwefel, der bei längerem Kochen zum grösseren Theil wieder verschwindet. Die Flüssigkeit enthält, nach Verjagung der schwefligen Säure, arsenigsaures und unterschwefligsaures Kali: $2\text{AsS}_3 + 8(\text{K O}, 2\text{S O}_2) = 2(\text{K O}, \text{As O}_3) + 6(\text{K O}, \text{S}_2 \text{ O}_2) + \text{S}_3 + 7\text{S O}_2$. (Bunsen).

Beim Verpuffen des arsenigen Sulfids mit kohlensaurem und salpetersaurem Natron erhält man arsensaures und schwefelsaures Natron. Beim Kochen einer kalischen Lösung des arsenigen Sulfids mit hydratischem, kohlensaurem oder basisch salpetersaurem Wismuthoxyd entsteht Schwefelwismuth und arsenigsaures Kali.

Mengt man Schwefelarsen mit drei bis vier Theilen kohlen-saurem Natron unter Zusatz von etwas Wasser, streicht die breiartige Masse auf kleine Glassplitterchen und erhitzt diese, nach gutem Austrocknen, in einer Glasröhre, durch welche trocknes Wasserstoffgas geleitet wird, rasch zum Glühen, so wird, wenn die Temperatur hoch genug ist, ein grosser Theil des Arsens reducirt und ausgetrieben. Einen Theil des ausgetriebenen erhält man in Form eines Metallspiegels in der Glasröhre, der Rest wird in dem Gas suspendirt fortgerissen und bewirkt, dass dasselbe, angezündet, mit bläulicher Flamme brennt, sowie dass man Arsenflecken auf einer in die Flamme gehaltenen Porzellanschale bekommt. Beim Zusammenschmelzen von Arsensulfür und kohlen-saurem Natron entsteht zuerst Schwefelarsen-Schwefelnatrium und arsenigsaures Natron: $[2 \text{AsS}_3 + 4(\text{NaO}, \text{CO}_2) = 3 \text{NaS}, \text{AsS}_3 + \text{NaO}, \text{AsO}_3 + 4 \text{CO}_2]$. Beim Erhitzen zerfällt das arsenigsaure Natron in Arsen und arsensaures Natron ($5 \text{AsO}_3 = 2 \text{As} + 3 \text{AsO}_5$), das Arsensulfür-Schwefelnatrium in Arsen und Arsensulfid-Schwefelnatrium ($5 \text{AsS}_3 = 2 \text{As} + 3 \text{AsS}_5$), und durch die Einwirkung des Wasserstoffs wird auch das arsensaure Natron in Natronhydrat, Arsen und Wasser übergeführt. Es wird somit alles Arsen ausgetrieben mit Ausnahme des in die Form des Arsensulfid-Schwefelnatriums übergegangenen, welches Sulfosalz durch Wasserstoff nicht zersetzt wird (H. Rose). — Diese Reductionsmethode gibt zwar sehr genaue Resultate, sie gestattet jedoch nicht, Arsen von Antimon mit genügender Sicherheit zu unterscheiden, oder jenes neben diesem zu entdecken (vergl. §. 131. 5). Dem Apparat (Fig. 31) gibt man folgende Einrichtung:

Fig. 31.



a ist die Entwicklungsflasche, *b* eine Röhre mit Chlorcalcium, *c* die aus bleifreiem schwer schmelzbarem Glase bestehende Röhre, in welcher bei *d* das Glassplitterchen mit dem Gemenge liegt. Man erwärmt dieses, wenn der Apparat vollständig mit reinem Wasserstoffgas erfüllt ist, erst ganz gelinde, um etwa noch vorhandene Feuchtigkeit zu entfernen, dann plötzlich sehr stark, am besten mit der mit Schornstein versehenen Gas- oder auch mit der Löthrohrflamme, um das Sublimiren unzersetzten Schwefelarsens zu verhüten. Bei *e* legt sich alsdann der Metallspiegel an.

— Eine andere Methode, das Schwefelarsen in metallisches Arsen über-

zuföhren, welche mit grösster Empfindlichkeit den Vorzug verbindet, Verwechselung des Arsens mit Antimon unmöglich zu machen, wird unter Nummer 12 dieses Paragraphen besprochen werden.

5. *Schwefelammonium* bewirkt ebenfalls die Bildung von arsenigem Sulfid. Es scheidet sich dasselbe jedoch, wenn die Lösungen neutral oder alkalisch sind, nicht aus, sondern bleibt als Schwefelarsen-Schwefelammonium gelöst. Bei Zusatz von freier Säure wird es aus dieser Lösung sogleich gefällt.

6. *Salpetersaures Silberoxyd* erzeugt in der wässerigen Lösung der arsenigen Säure keine oder nur eine ganz geringe gelblich-weiße Trübung, setzt man aber ein wenig Ammon zu, so entsteht ein gelber Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd ($3\text{AgO}, \text{AsO}_3$). Derselbe entsteht natürlich sogleich, wenn die Lösung eines neutralen arsenigsauren Salzes mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt wird. Der Niederschlag löst sich leicht in Salpetersäure, wie auch in Ammon, auch in salpetersaurem Ammon ist er nicht unlöslich; löst man daher eine kleine Menge Niederschlag in viel Salpetersäure und stumpft diese alsdann mit Ammon ab, so erscheint der Niederschlag nicht wieder, weil er in dem entstandenen salpetersauren Ammon gelöst bleibt. Erhitzt man eine ammoniakalische Lösung von arsenigsaurem Silberoxyd zum Sieden, so scheidet sich metallisches Silber aus, während die arsenige Säure in Arsensäure übergeht.

7. *Schwefelsaures Kupferoxyd* bewirkt unter denselben Umständen wie das salpetersaure Silberoxyd einen gelbgrünen Niederschlag von arsenigsaurem Kupferoxyd.

8. Löst man arsenige Säure in überschüssiger kaustischer Kali- oder Natronlauge, oder versetzt man die Lösung eines arsenigsauren Alkalis mit *ätzendem Kali* oder *Natron*, fügt alsdann ein wenig einer verdünnten *Kupfervitriollösung* hinzu, so erhält man eine klare, blaue Lösung, kocht man, so bekommt man einen rothen Niederschlag von Kupferoxydul; in der Lösung hat man arsensaures Kali. Diese Reaction ist, wenn man nicht zu viel Kupferlösung nimmt, in hohem Grade empfindlich. Ist der rothe Niederschlag des Kupferoxyduls bei durchfallendem Lichte nicht mehr erkennbar, so wird er doch, auch wenn er in geringster Menge zugegen ist, noch mit grosser Deutlichkeit wahrgenommen, wenn man von oben in das Proberöhrchen sieht. Dass diese Reaction, so wichtig sie in einzelnen Fällen zur bestätigenden Prüfung auf arsenige Säure, vor Allem aber zur Unterscheidung der arsenigen Säure von der Arsensäure ist, nicht als Mittel dienen kann, die Anwesenheit des Arsens geradezu zu erforschen, versteht sich von selbst, da ja Traubenzucker und andere organische Substanzen unter gleichen Umständen aus Kupfersalzen ebenfalls Kupferoxydul abscheiden.

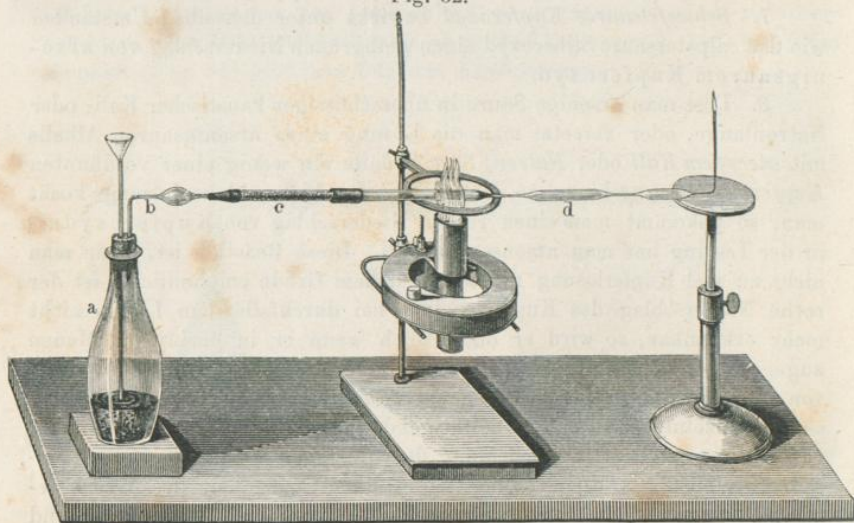
9. Erhitzt man eine mit Salzsäure versetzte Lösung von arseniger Säure mit einem vollkommen blanken Kupferstreifen oder Kupferdrahte, so bildet sich auf dem Kupfer auch bei grosser Verdünnung ein eisengrauer metallischer Ueberzug, welcher sich, wenn er dicker wird, in

schwarzen Schuppen ablöst. Erhitzt man das beschlagene Kupferstreifen, nach dem Abwaschen der freien Säure, mit wässrigem Ammon, so trennt sich der Ueberzug von dem Kupfer und setzt sich in Flitterchen ab (Reinsch). Man beachte, dass diese nicht reines Arsen, sondern Arsenkupfer (Cu_3As) sind. Beim Erhitzen der bloss getrockneten, oder auch der durch Glühen im Luftstrom (wobei etwas arsenige Säure entweicht) oxydirten Substanz im Wasserstoffstrom entweicht relativ wenig Arsen, kupferreichere Legirungen bleiben zurück (Fresenius, Lippert).

Nur nachdem in der Legirung Arsen nachgewiesen worden, ist die Reaction für Arsen wirklich entscheidend, da Antimon und andere Metalle sich unter gleichen Umständen in ähnlicher Art auf dem Kupfer niederschlagen.

10. Bringt man eine saure oder neutrale Auflösung der arsenigen Säure oder eines arsenigsauren Salzes mit *Zink*, *Wasser* und *verdünnter Schwefelsäure* zusammen, so bildet sich auf dieselbe Weise gasförmiger Arsenwasserstoff (AsH_3), auf welche sich bei Anwesenheit einer Antimonverbindung Antimonwasserstoffgas erzeugt (vergl. §. 131. 10). Diese Reaction ist geeignet, die kleinsten Mengen von Arsen nachzuweisen. Man bedient sich hierbei des in Fig. 32 abgebildeten oder eines ähnlich construirten Apparates *).

Fig. 32.



a ist die Entwicklungsflasche, *b* eine Kugel, in welcher sich mitgerissenes Wasser absetzt, *c* eine mit Baumwolle und Chlorcalciumstücken gefüllte Röhre zum Trocknen des Gases. Dieselbe ist durch mit Natron-

*) Ich adoptire gern die von Otto in seinem ausgezeichneten Lehrbuche der Chemie empfohlene sehr zweckmässige Form des Marsh'schen Apparates.

lauge ausgekochte Kautschukröhren mit *b* und *d* verbunden. *d* sei im Lichten etwa 7 Millimeter weit (Fig. 33) und bestehe aus bleifreiem,

Fig. 33.



schwer schmelzbarem Glase. Bei genaueren Versuchen ziehe man die Röhre so aus, wie es die Figur 32 zeigt. Man entwicke jetzt in *a* aus reinem granulirtem Zink und mit 3 Thln. Wasser verdünntem Schwefelsäurehydrat, zweckmässig unter Zusatz von einigen Tropfen Platinchlorid, einen gleich-

förmigen und mässigen Strom Wasserstoffgas. — Sobald man sicher sein kann, dass alle Luft aus dem Apparate ausgetrieben ist, entzündet man das aus der Röhre *d* ausströmende Gas, wobei die Vorsichtsmaassregel, zuvor ein Tuch um die Flasche zu schlagen, wodurch man sich bei etwaiger Explosion vor Verletzung schützt, keineswegs zu verachten ist. — Man muss sich jetzt zuerst mit Sicherheit überzeugen, dass weder das Zink noch die Schwefelsäure Arsen enthält, und dies geschieht, indem man eine Schale von echtem Porzellan wagerecht und in der Art in die Flamme hält, dass sich letztere auf der Fläche ausbreitet. Enthält das Wasserstoffgas Arsenwasserstoff, so entstehen bräunliche oder braunschwarze Arsenflecken auf dem Porzellan. Ist dies nicht der Fall, so erhitzt man bei genaueren Versuchen auch noch die in der Figur bezeichnete Stelle des Rohres *d* mit der Berzelius'schen Lampe oder der Gaslampe andauernd zum Glühen und erwartet, ob sich nicht an dem verengten Theile der Röhre ein Arsenanflug zeigt. Hat man sich auf diese Weise überzeugt, dass das Wasserstoffgas rein ist, so giesst man durch die Trichterröhre die auf Arsen zu prüfende Flüssigkeit und spült dann die Röhre mit Wasser nach. Es ist dringend zu empfehlen, zuerst nur ganz wenig von der auf Arsen zu prüfenden Flüssigkeit einzugiessen, denn enthält dieselbe irgend erhebliche Mengen von Arsen und man giesst etwas viel hinzu, so wird die Gasentwicklung oft so stürmisch, dass der Versuch nicht fortgesetzt werden kann.

Enthält nun die eingegossene Flüssigkeit eine Sauerstoffverbindung des Arsens oder Arsens in Verbindung mit einem Salz, so entwickelt sich alsbald mit dem Wasserstoffgas Arsenwasserstoff, welcher die Flamme in Folge des ausgeschiedenen, in der Flamme verbrennenden Arsens sogleich bläulich erscheinen lässt. Zu gleicher Zeit erhebt sich aus der Flamme ein weisser Rauch von arseniger Säure, welcher sich an kalte Körper anlegt. Hält man jetzt eine Porzellanschale in die Flamme, so setzt sich das ausgeschiedene, noch nicht wieder oxydirte Arsen, in ganz ähnlicher Art wie das Antimon (vergl. §. 131. 10), in Gestalt schwarzer Flecken ab. Die des Arsens sind jedoch mehr braunschwarz, stark glänzend, die des Antimons, wie angeführt, matt und tief schwarz; auch lassen sich die Arsenflecken von den Antimonflecken leicht unterscheiden, wenn man sie mit einer Auflösung von Chlornatron — unterchlorigsaurem Natron mit Chlornatrium — übergiesst (vergl. §. 131. 10), welche die Arsenflecken sogleich, die Antimonflecken nicht oder erst nach langer Einwirkung löst.

Erhitzt man die Röhre *d* an der durch die Figur angedeuteten Stelle, so setzt sich hinter derselben, in dem verengten Theile, ein glänzender Arsenspiegel an, welcher dunkler und weniger silberweiss ist als ein Antimonspiegel, auch daran leicht erkannt werden kann, dass er sich im Wasserstoffstrom, ohne zuvor zu schmelzen, sehr leicht fortreiben lässt, und dass dabei das entweichende (unangezündete) Gas den charakteristischen Arsengeruch in hohem Grade annimmt. Entzündet man das Gas, während man den Spiegel in der Röhre erhitzt, so setzt die Flamme an eine hineingehaltene Porzellanschale schon bei ganz schwachem Gasstrom Arsenflecken ab.

Die angegebenen Mittel genügen vollkommen, um Arsenflecken und Spiegel von Antimonanflügen zu unterscheiden, sie reichen aber oft nicht hin, um Arsen mit Gewissheit zu entdecken, wenn dasselbe zugleich mit Antimon vorhanden ist. Um in solchem Falle Gewissheit zu erlangen, verfährt man am besten folgendermaassen:

Man erhitzt die lange Röhre, durch welche das näher zu prüfende Gas streicht, an mehreren Stellen zum Glühen und verschafft sich auf diese Art möglichst starke Metallspiegel. Man leitet alsdann einen ganz schwachen Strom trocknes Schwefelwasserstoffgas durch die Röhre und erhitzt die Metallspiegel mit einer Gas- oder einfachen Weingeistlampe von aussen nach innen zu. Man erhält dadurch, im Falle nur Arsen zugegen war, gelbes Schwefelarsen in der Röhre, im Falle nur Antimon anwesend ist, orangerotheres oder schwarzes Schwefelantimon, im Falle aber der Metallspiegel aus Arsen und Antimon bestanden hat, beide Schwefelmetalle neben einander in der Art, dass das Schwefelarsen als das flüchtigere sich immer vor dem minder flüchtigen Schwefelantimon befindet. Leitet man jetzt durch die Röhre, welche Schwefelarsen, Schwefelantimon oder beide enthält, trocknes Chlorwasserstoffgas, ohne zu erwärmen, so bleibt, wenn nur Schwefelarsen zugegen ist, Alles unverändert, auch wenn das Gas lange Zeit über das Schwefelarsen streicht. War nur Antimon zugegen, so verschwindet, wie schon §. 131. 10 erwähnt, Alles aus der Röhre, war endlich Arsen und Antimon gleichzeitig vorhanden, so verflüchtigt sich das Schwefelantimon alsobald, das gelbe Schwefelarsen bleibt zurück. Zieht man jetzt etwas Salmiakgeist in das Röhrchen hinauf, so wird das Schwefelarsen gelöst und kann so leicht von etwa ausgeschiedenem Schwefel unterschieden werden. — Diese verschiedenen Reactionen in ihrer Vereinigung lassen eigenen Versuchen zufolge über die Anwesenheit des Arsens nie in Zweifel.

Das Verhalten Arsenwasserstoff enthaltenden Wasserstoffs zu salpetersaurer Silberoxydlösung wird §. 134. 6. besprochen werden.

Die Methode, das Arsen durch Erzeugung von Arsenwasserstoff zu entdecken, wurde von Marsh zuerst angegeben.

11. Bringt man in die Spitze des ausgezogenen Glasröhrchens (Fig. 34) ein Körnchen arsenige Säure (*a*), schiebt darüber ein durch Zerschlagen einer ganz frisch ausgeglühten Kohle gewonnenes Kohlen-

splitterchen und erhitzt erst dieses, dann die arsenige Säure zum Glühen, so bildet sich, indem die Dämpfe der arsenigen Säure durch die

Fig. 34.



glühende Kohle reducirt werden; bei *c* ein Spiegel von metallischem Arsen, welcher sich, wenn man die Röhre zwischen *b* und *c* abschneidet und dann in geneigter Lage (so dass *c* oben ist) erhitzt, unter Verbreitung des knoblauchartigen Geruches verflüchtigt. Es ist dies wie die einfachste, so die sicherste Methode, die reine arsenige Säure zu erkennen.

12. Werden arsenigsaure Salze, arsenige Säure oder Schwefelarsen mit einem Gemenge von gleichen Theilen trockenem kohlensaurem Natron und Cyankalium zusammengeschmolzen, so wird alles Arsen und je nach der Natur der Base auch diese reducirt, indem der Sauerstoff derselben einen Theil des Cyankaliums in cyansaures Kali verwandelt. Bei der Reduction von Schwefelarsen bildet sich Rhodankalium. — Man bringt die völlig trockne Arsenverbindung in ein am einen Ende zu einer kleinen Kugel aufgeblasenes Glasröhrchen (Fig. 35) und überschüttet sie mit

Fig. 35.

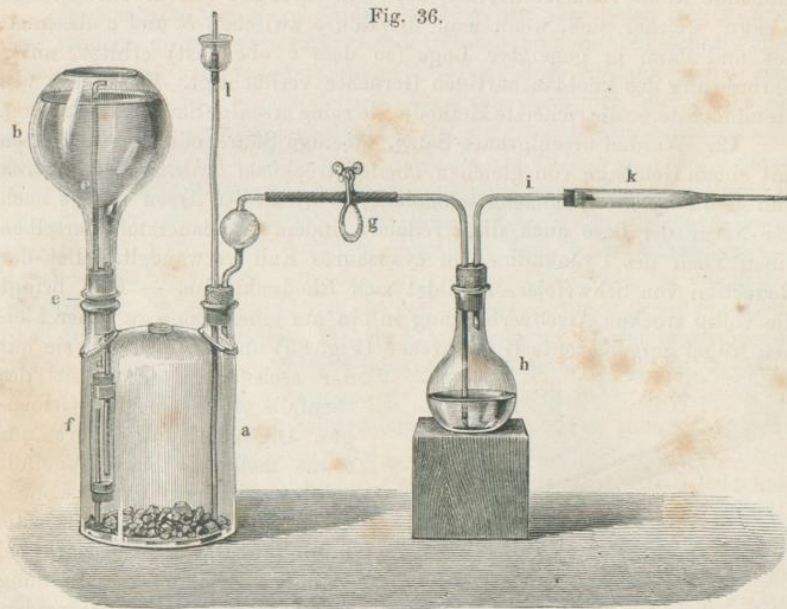


der sechsfachen Quantität des ebenfalls völlig trocknen Gemenges. Die Kugel darf dadurch nur etwas mehr als halb angefüllt werden, widrigenfalls das schmelzende Cyankalium sich leicht in die Röhre hinaufzieht. Entweicht bei gelindem Erhitzen der Mischung

noch etwas Wasser, so führt man ein zusammengedrehtes Fliesspapierstreifen in die Röhre, um sie davon völlig zu befreien. Der Versuch gelingt in der That nur dann gut und sicher, wenn man auf das Austreiben des Wassers, das Trocknen und Reinigen der Röhre die grösste Sorgfalt verwendet. Die Reduction erfolgt beim stärkeren Erhitzen mit der Gas- oder Spirituslampe, wobei man nicht zu früh aufhören muss, indem es oft eine kleine Weile dauert, bis sich das Arsen vollständig sublimirt hat. Der Spiegel, welchen man bei *b* erhält, ist von ausgezeichnete Reinheit. Man bekommt einen solchen aus allen den arsenigsauren Sal-

zen, deren Basen entweder gar nicht oder zu solchen Arsenmetallen reducirt werden, die in der Hitze ihr Arsen theilweise oder ganz verlieren. — Diese Methode, Arsenverbindungen mit Cyankalium zu reduciren, verdient wegen ihrer Einfachheit, wegen der Sicherheit ihres Resultates, auch bei Gegenwart sehr kleiner Mengen von Arsen, und wegen der Reinlichkeit, mit welcher sie ausgeführt werden kann, ganz besonders hervorgehoben zu werden. — Vorzüglich geeignet ist sie zur directen Darstellung metallischen Arsens aus Schwefelarsen, in welcher Beziehung sie zweifelsohne alle früher angegebenen Methoden an Einfachheit und Genauigkeit übertrifft. — Die Empfindlichkeit der Reductionsmethode mit Cyankalium lässt sich ausserordentlich steigern, wenn man das Gemenge in einem Strome von trockenem kohlensaurem Gas erhitzt. — Allen und jeden Anforderungen entsprechende Resultate bekommt man nach eigenen, in Gemeinschaft mit L. v. Babo angestellten Versuchen auf folgende Weise mit dem in Fig. 36, 37 und 38 abgebildeten Apparat.

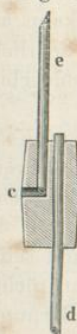
Fig. 36.



a ist eine Flasche zur Entwicklung von Kohlensäure. Sie enthält grössere Stücke festen Kalksteins oder Marmors. Auf derselben ist der Kolben *b* mittelst eines eigens durchbohrten Kautschuk- oder Korkstopfens *c* in der Art aufgesetzt, dass durch eine in der Durchbohrung angebrachte Röhre *d* die Flüssigkeit der Entwicklungsflasche mit dem Kolben communiciren kann, während durch eine zweite Röhre *e* der Aus- und Eintritt der Luft ermöglicht ist. Erstere ist mit einer Absperrung *f* versehen und reicht an der tiefsten Stelle bis dicht auf den Boden.

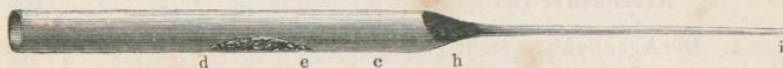
Die Sperrvorrichtung ist aus dünnwandigen, beziehungsweise möglichst weiten Röhren construiert; die Röhre *e* ist oben etwas umgebogen, um das Aufnehmen etwa herabfallender Tropfen zu verhindern. Ihr anderes Ende communicirt mit einer bei *c* angebrachten seitlichen Oeffnung des Sto-

Fig. 37.



pens und somit mit der Atmosphäre, wie sich dies aus Fig. 37 deutlicher ansehen lässt. Die sonstige Einrichtung dieses von Röllig construirten, sehr zweckmässigen Gasentwicklungsapparates, welcher mittelst des Schraubenquetschhahnes *g* ein genaues Reguliren des Gasstromes gestattet, ergibt sich aus der Fig. 36. Das Eingiessen des Wassers und der Salzsäure geschieht durch die Trichterröhre *l*, welche dann mittelst eines kautschuk-umkleideten Glasstäbchens verschlossen wird. Das aus *g* austretende kohlen-saure Gas gelangt zunächst in die kleine Kochflasche *h*, woselbst es durch die darin befindliche concentrirte Schwefelsäure getrocknet wird. Die Röhre *i* führt die Kohlensäure in die Reductionsröhre *k*, welche in Fig. 38 in $\frac{1}{3}$ ihrer Länge abgebildet ist, und welcher ich eine Weite von 8 Millimeter im Lichten zu geben pflege.

Fig. 38.



Wenn der Apparat zugerüstet und mit Kohlensäure gefüllt ist, reibt man in einem etwas erwärmten Reibschälchen das zur Reduction bestimmte völlig trockne Schwefelarsen oder arsenigsaure Salz mit 12 Thln. eines aus 3 Thln. kohlen-saurem Natron und 1 Thl. Cyankalium bestehenden, wohlgetrockneten Gemenges zusammen, bringt das Pulver auf ein schmales, rinnenförmig gebogenes Streifchen Kartenpapier, schiebt dieses in die Reductionsröhre bis *e* ein und dreht alsdann die Röhre halb um die Axe. Das Gemenge kommt auf diese Weise an die Stelle *de* der Reductionsröhre zu liegen, ohne dass sie sonst an einem anderen Theile beschmutzt wird. Die so gefüllte Röhre steckt man nunmehr an den Gasentbindungsapparat, lässt durch Oeffnen des Hahns *g* (Fig. 36) einen mässigen Kohlensäurestrom austreten und trocknet das Gemenge aufs Sorgfältigste aus, indem man die Röhre ihrer ganzen Länge nach mit einer Lampe sehr gelinde erwärmt. Ist jeder Beschlag von Wasser aus der Röhre verschwunden, so verlangt-samt man den Gasstrom so, dass die einzelnen Blasen ungefähr in Zwischenräumen von einer Secunde durch die Schwefelsäure gehen, und erhitzt dann den Theil *c* (Fig. 38) durch eine Gas- oder Spirituslampe zum Glühen. Ist dieser Punkt erreicht, so erhitzt man mit einer zweiten Gas- oder grösseren Weingeistlampe das Gemenge, von *d* nach *e* fortschreitend, bis alles Arsen ausgetrieben ist. — Das reducirt Arsen legt sich bei *h* an, während ein kleiner Theil bei *i* entweicht und die Luft mit Knob-

lauchgeruch erfüllt. Man rückt zuletzt mit der zweiten Lampe bis gegen *c* langsam vor und treibt auf diese Weise alles Arsen, was sich etwa in dem weiten Theile der Röhre angelegt hat, nach *h*. Ist dieses geschehen, so schmelzt man die Röhre an der Spitze zu und treibt den Spiegel durch Erhitzen von *i* nach *h* hin zusammen, wodurch er ein ganz besonders schönes und rein metallisches Ansehen bekommt. Man kann auf diesem Wege aus $\frac{1}{300}$ Gran Schwefelarsen noch vollkommen deutliche Metallspiegel darstellen. — Schwefelantimon oder andere Antimonverbindungen, auf gleiche Art behandelt, liefern keine Metallspiegel.

13. Wird arsenige Säure oder eine ihrer Verbindungen auf *Kohle* der inneren *Löthrohrflamme* ausgesetzt, so verbreitet sich, besonders wenn der Probe noch etwas Soda zugesetzt wird, der mehrmals erwähnte charakteristische, an den des Knoblauchs erinnernde Geruch, welcher in der Reduction und Wiederoxydation des Arsens seinen Grund hat und selbst sehr kleine Spuren desselben erkennen lässt. Diese Reaction kann nichtsdestoweniger, wie alle, welche sich auf Gerüche gründen, zu Irrungen führen.

§. 133.

c. Arsensäure (AsO_5).

1. Die Arsensäure stellt eine wasserhelle oder weisse, an der Luft allmählich zerfliessende, in Wasser langsam, aber in grosser Menge lösliche Masse dar. Bei gelinder Glühhitze schmilzt sie ohne Zersetzung, bei höherer Temperatur zerfällt sie in Sauerstoff und arsenige Säure, welche sich verflüchtigt. Sie wirkt sehr giftig.

2. Die arsensauren Salze sind meist in Wasser unlöslich. Löslich sind von den sogenannten neutralen Salzen nur die mit alkalischer Basis. Die meisten neutralen und basischen arsensauren Salze ertragen starke Glühhitze, ohne zerlegt zu werden. Die sauren Salze verlieren ihren Säureüberschuss, indem er in arsenige Säure und Sauerstoff zerfällt.

Eine Auflösung der Arsensäure oder eines arsensauren Salzes in Salzsäure kann, wenn sie nicht zu reich an Salzsäure ist, andauernd gekocht werden, ohne dass sich Chlorarsen verflüchtigt; erst wenn der Rückstand aus etwa gleichen Theilen Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht und Wasser besteht, entweichen mit dem Chlorwasserstoff Spuren von Arsenschlorür.

3. *Schwefelwasserstoff* fällt alkalische und neutrale Lösungen nicht, in gesäuerten veranlasst er zunächst unter Abscheidung von Schwefel eine Reduction der Arsensäure zu arseniger Säure; dann eine Fällung von arsenigem Sulfid. Dieser Process wiederholt sich, bis endlich alles Arsen als AsS_3 , gemengt mit 2 S, ausgefällt ist (Wackenroder, Ludwig, H. Rose). Die Einwirkung erfolgt nie sogleich, in verdünnten Lösungen oft erst nach langem Stehen, z. B. nach 12 bis 24 Stunden; sie wird durch Erwärmen (auf etwa 70°C.) sehr beschleunigt. Fügt man zur Auflösung der freien oder gebundenen Arsensäure schweflige

Säure oder schwefligsaures Natron und etwas Salzsäure, so setzt sich die schweflige Säure (am schnellsten beim Erwärmen) mit der Arsensäure um, es entsteht arsenige Säure und Schwefelsäure. Fügt man jetzt Schwefelwasserstoff zu, so wird alles Arsen sofort als arseniges Sulfid gefällt.

4. *Schwefelammonium* verwandelt in neutralen und alkalischen Lösungen die Arsensäure in Arsensulfid, welches als Arsensulfid-Schwefelammonium in Lösung bleibt. Durch Zusatz von Säure wird diese Verbindung zersetzt, das Schwefelarsen scheidet sich ab. Die Abscheidung geht schneller vor sich als aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff. Durch Erwärmen wird sie begünstigt. Der so entstehende Niederschlag ist kein Gemenge von AsS_3 mit S_2 , sondern AsS_5 .

5. *Salpetersaures Silberoxyd* bewirkt unter den bei der arsenigen Säure angegebenen Umständen einen sehr charakteristischen, rothbraunen Niederschlag von arsensaurem Silberoxyd (3AgO , AsO_5), welcher in verdünnter Salpetersäure und in Ammon leicht löslich ist und auch von salpetersaurem Ammon etwas gelöst wird. Löst man daher ein wenig des Niederschlages in sehr viel Salpetersäure, so entsteht oft beim Neutralisiren mit Ammon der Niederschlag nicht wieder. Die ammoniakalische Lösung des arsensauren Silberoxyds scheidet beim Kochen kein metallisches Silber ab (Unterschied der Arsensäure von der arsenigen Säure).

6. *Schwefelsaures Kupferoxyd* bewirkt unter den bei der arsenigen Säure angeführten Umständen einen blaugrünlischen Niederschlag von arsensaurem Kupferoxyd (2CuO , HO , AsO_5).

7. Erhitzt man eine verdünnte, mit etwas Salzsäure versetzte Arsensäurelösung mit metallischem *Kupfer*, so bleibt das Kupfer vollkommen blank (Werther, Reinsch), setzt man aber zu einem Volumen der Lösung zwei Volumina concentrirte Salzsäure, so überzieht sich das Kupfer, in derselben Art wie bei arseniger Säure, mit einem grauen Ueberzug. Die Reaction ist unter solchen Umständen eben so empfindlich als bei Anwesenheit von arseniger Säure (Reinsch).

8. Zu *Zink* bei Gegenwart von Schwefelsäure, zu *Cyankalium* und vor dem *Löthrohr* verhalten sich die arsensauren Verbindungen wie die der arsenigen Säure. Bewerkstelligt man die Reduction der Arsensäure durch Zink in einem Platinschälchen, so färbt sich das Platin nicht schwarz (Unterschied vom Antimon).

9. Bringt man zu einer klaren Mischung von schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und nicht zu wenig Ammon die Lösung von Arsensäure oder die eines in Wasser löslichen arsensauren Salzes, so scheidet sich bei concentrirten Lösungen sogleich, bei verdünnten nach längerer Zeit ein krystallinischer Niederschlag von arsensaurer Ammon-Magnesia (2MgO , NH_4O , $\text{AsO}_5 + 12\text{aq.}$) aus. Löst man ein Pröbchen des Niederschlages auf einem Uhrglase in einem Tropfen Salpetersäure, fügt ein wenig salpetersaures Silberoxyd zu und berührt die Lösung mit einem

in Ammon getauchten Glasstabe, so bildet sich braunrothes arsensaures Silberoxyd, — leitet man in die salzsaure Lösung der arsensauren Ammonmagnesia Schwefelwasserstoff unter Erwärmen, so entsteht ein gelber Niederschlag (Unterschiede der arsensauren von der phosphorsauren Ammonmagnesia).

§. 134.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Ich werde im Folgenden zunächst die verschiedenen Wege bezeichnen, welche geeignet sind, Zinn, Antimon und Arsen neben einander zu erkennen oder von einander zu trennen, und sodann die Methoden besprechen, welche eine Unterscheidung der verschiedenen Oxydationsstufen jedes einzelnen Metalls ermöglichen.

1. Hat man ein Gemenge von Schwefelzinn, Schwefelantimon und Schwefelarsen, reibt man einen Theil desselben mit einem Theile trockenem kohlensaurem Natron und einem Theile salpetersaurem Natron zusammen und trägt diese Mischung portionenweise in einen kleinen Porzellantiegel ein, in welchem man bei nicht zu starker Hitze 2 Thle. salpetersaures Natron im Schmelzen erhält, so erfolgt Oxydation der Schwefelmetalle unter schwacher Verpuffung. Die geschmolzene Masse enthält Zinnoxid, antimonsaures und arsensaures Natron neben schwefelsaurem, kohlen-saurem, salpetersaurem und salpetrigsaurem Natron. Die Hitze darf nicht so sehr gesteigert und das Schmelzen nicht so lange fortgesetzt werden, dass aus dem salpetrigsauren Natron Aetznatron entsteht, damit sich kein in Wasser lösliches zinnsaures Natron bildet. Beim Behandeln mit wenig kaltem Wasser bleibt Zinnoxid und antimonsaures Natron ungelöst, arsensaures Natron und die übrigen Salze lösen sich. — Säuert man das Filtrat mit Salpetersäure an und erwärmt, um Kohlensäure und salpetrige Säure zu entfernen, so kann man die Arsensäure nach §. 133. 5. mit salpetersaurem Silberoxyd oder nach §. 133. 9. mit einer Mischung von schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und Ammon entdecken und abscheiden.

Behandelt man den einmal mit kaltem Wasser und dreimal mit schwachem Weingeist ausgewaschenen, aus Zinnoxid und antimonsaurem Natron bestehenden Rückstand in der Höhlung des Deckels eines Platintiegels mit etwas Salzsäure und erwärmt gelinde, so löst er sich entweder ganz oder es bleibt, wenn viel Zinn vorhanden, ein weisser Niederschlag ungelöst. — Fügt man, unbekümmert um letzteren, ein Stückchen Zink hinzu, so werden die Metalle abgeschieden und das Antimon gibt sich sogleich durch die Schwarzfärbung des Platins zu erkennen. Nimmt man, nachdem die Wasserstoffentwicklung fast beendet ist, den Rest des Zinks heraus und erwärmt den Inhalt des Deckels mit etwas Salzsäure, so löst sich das Zinn zu Chlorür, während das Antimon in Form schwarzer Flocken zurückbleibt. Ersteres kann in der Lösung mit Queck-

silberchlorid oder einer Mischung von Eisenchlorid und Ferridcyankalium erkannt, letzteres nach dem Lösen in etwas Königswasser mit Schwefelwasserstoff näher geprüft werden. Da dieses Verfahren, Arsen, Zinn und Antimon neben einander zu entdecken, in den Gang der Analyse aufgenommen ist, so habe ich hier nur die Grundlage besprochen und verweise in Betreff der speciellen Ausführung auf den ersten Abschnitt der zweiten Abtheilung.

2. Behandelt man die gemengten Schwefelmetalle, nachdem man sie durch Auflegen des sie enthaltenden Filters auf Fliesspapier von dem grössten Theil des anhaftenden Wassers befreit hat, mit rauchender Salzsäure in gelinder Wärme, so löst sich das Schwefelantimon und das Schwefelzinn, während das Schwefelarsen fast vollständig ungelöst bleibt. Behandelt man es mit Ammon und verdampft die Lösung unter Zusatz eines Körnchens von kohlen saurem Natron, so lässt sich aus dem Rückstande mit Cyankalium und Soda im Kohlensäurestrom leicht ein Arsen spiegel erhalten (§. 132. 12.). Die das Zinn und Antimon enthaltende Lösung kann man nach 1. behandeln.

Bei grossem Antimonüberschuss kann man letztere auch mit andert halbkohlen saurem Ammon im Ueberschuss versetzen und kochen. Es löst sich alsdann ein grosser Theil des Antimons, während wenig Antimon oxyd enthaltendes Zinn oxyd zurückbleibt. In diesem kann nun das Zinn um so leichter nach der in 1. angegebenen Methode nachgewiesen werden (Bloxam).

3. Digerirt man die gemengten Schwefelmetalle mit etwas festem gewöhnlichem anderthalbfach kohlen saurem Ammon und Wasser in gelinder Wärme, so löst sich das Schwefelarsen, während Schwefelantimon und Schwefelzinn zurückbleiben. Aber auch diese Trennung ist nicht ganz vollständig; es geht leicht eine Spur Schwefelantimon in die Lösung über, während etwas Schwefelarsen im Rückstande bleibt. Man muss daher das aus der alkalischen Lösung beim Ansäuern mit Salzsäure niederfallende Schwefelarsen, namentlich wenn es nur einige Flocken sind, nach dem Auswaschen mit Ammon behandeln, die Lösung unter Zusatz eines Körnchens von kohlen saurem Natron verdampfen und den Rückstand mit Cyankalium im Kohlensäurestrom schmelzen, um einen Arsen spiegel zu erhalten, wenn man ganz sicher gehen will. Der in kohlen saurem Ammon unlösliche Rückstand ist nach 2. zu behandeln.

4. Löst man Schwefelantimon, Schwefelzinn und Schwefelarsen in Schwefelkalium, fügt einen grossen Ueberschuss einer concentrirten Lösung von schwefliger Säure zu, digerirt einige Zeit im Wasserbade, kocht bis alle schweflige Säure verjagt ist und filtrirt, so enthält das Filtrat alles Arsen als arsenige Säure (daraus durch Schwefelwasserstoff fällbar), während Schwefelantimon und Zinnsulfid ungelöst bleiben (Bunsen). Letztere sind alsdann nach 2. zu behandeln.

5. Bei der Analyse von Metalllegirungen erhält man öfters Zinn oxyd, Antimon oxyd und Arsensäure zusammen als in Salpetersäure unlös-

lichen Rückstand. Man schmelzt diesen am besten mit Natronhydrat im Silbertiegel, weicht mit Wasser auf, fügt (dem Volumen nach) $\frac{1}{3}$ Weingeist zu, filtrirt das ungelöst bleibende antimonsaure Natron ab und wäscht es mit schwachem Weingeist aus, dem man einige Tropfen kohlenaure Natronlösung zugesetzt hat. Bei Anwesenheit von viel Zinn ist es zweckmässig, den Rückstand nochmals auf gleiche Art zu behandeln, um alles Zinn auszuziehen. — Das Filtrat säuert man mit Salzsäure an, und fällt unter Erwärmen Zinn und Arsen als Schwefelmetalle. Erhitzt man diese im Schwefelwasserstoffstrom, so bleibt alles Zinn als Schwefelzinn zurück, während sich das Schwefelarsen verflüchtigt und in Ammon aufgefangen werden kann (H. Rose).

6. Dass man Arsen und Antimon auch durch Behandlung des bei der Marsh'schen Probe erhaltenen Spiegels mit Schwefelwasserstoff und Trennung der erzeugten Schwefelmetalle mit salzsaurem Gas scheiden und neben einander erkennen kann (§. 132. 10), rufe ich hier ins Gedächtniss, — aber auch auf folgende Art lassen sich Antimon und Arsen, wenn sie als Wasserstoffverbindungen gemengt sind, trennen. Man leitet die mit überschüssigem Wasserstoff gemengten Gase (nachdem man sie, um Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff zurückzuhalten, durch eine Röhre geführt hat, die mit verdünnter Bleizuckerlösung benetzte Glasplitter enthält) in langsamem Strome in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd. Das im Gase enthaltene Antimon fällt fast vollständig als schwarzes Antimonsilber (Ag_3Sb) nieder, während das Arsen unter Silberreduction als arsenige Säure in Lösung übergeht und in dieser durch vorsichtigen Zusatz von Ammon als arsenigsaures Silberoxyd oder — nach Ausfällung des überschüssigen Silbers durch Salzsäure — mittelst Schwefelwasserstoffs nachgewiesen werden kann. Da aber in die Lösung stets auch etwas Antimon übergeht, so darf man einen daraus durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlag nie ohne weitere Prüfung als Schwefelarsen betrachten. Die Prüfung erfolgt nach §. 132. 12. — In dem niedergefallenen, oft mit viel Silber gemengten Antimonsilber entdeckt man das Antimon am leichtesten, wenn man den durch Auskochen mit Wasser von arseniger Säure vollständig befreiten Niederschlag mit Weinsteinsäure und Wasser zum Sieden erhitzt. Es löst sich dann nur das Antimon, und in der mit Salzsäure angesäuerten Lösung lässt es sich durch Schwefelwasserstoff leicht entdecken (A. W. Hofmann).

7. Zinnoxidul und Zinnoxid lassen sich in der Art neben einander erkennen, dass man eine Probe der beide enthaltenden Lösung mit Quecksilberchlorid, Goldchlorid oder einer Mischung von Ferridecyankalium und Eisenchlorid auf Oxydul, eine andere aber durch Eingiessen der nur wenig freie Säure enthaltenden Lösung in eine concentrirte heisse Lösung von schwefelsaurem Natron auf Oxyd prüft.

8. Antimonoxyd lässt sich neben Antimonsäure durch die §. 131, 9. angeführte Reaction, — Antimonsäure neben Antimonoxyd

durch Behandeln des von anderen Substanzen freien Oxyds mit Salzsäure und Jodkalium (§. 131, 2. u. 3.) entdecken.

9. Arsenige Säure und Arsensäure lassen sich in Lösungen durch salpetersaures Silberoxyd von einander unterscheiden. Enthält der Niederschlag wenig arsensaures und viel arsenigsaures Silberoxyd, so lässt sich ersteres nur dann erkennen, wenn man vorsichtig höchst verdünnte Salpetersäure tropfenweise hinzufügt, durch welche zunächst das gelbe arsenigsaure Silberoxyd gelöst wird. — Besser noch findet man kleine Mengen von Arsensäure neben arseniger Säure mittelst einer Mischung von schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und Ammon (§. 133, 9.), durch welches Mittel auch eine wirkliche Scheidung beider bewerkstelligt wird. — Arsenige Säure gibt sich neben Arsensäure schon dadurch zu erkennen, dass in der angesäuerten Lösung durch Schwefelwasserstoff ohne Erwärmen sogleich Fällung eintritt, was bei Arsensäure nicht der Fall ist; — leicht lässt sie sich auch an der durch arsenige Säure zu bewirkenden Reduction des Kupferoxyds in alkalischer Lösung entdecken, sowie daran, dass sich bei Anwesenheit von arseniger Säure aus der ammoniakalischen Lösung der Silbersalze beim Kochen metallisches Silber ausscheidet. — Soll die Schwefelungsstufe eines Schwefelarsens in einem Sulfosalze ermittelt werden, so kocht man die alkalische Lösung desselben mit Wismuthoxydhydrat, filtrirt von dem Schwefelwismuth ab und prüft, ob das Filtrat arsenige oder Arsensäure enthält. Dreifach- und Fünffach-Schwefelarsen werden unterschieden, indem man zunächst etwa beigemengten Schwefel mit Schwefelkohlenstoff auszieht, dann den Rückstand in Ammon löst, salpetersaures Silberoxyd im Ueberschuss zufügt, das Schwefelsilber abfiltrirt und beobachtet, ob bei Zusatz von Ammon arsenigsaures oder arsensaures Silberoxyd entsteht.

Besondere Reactionen der seltener vorkommenden Oxyde der sechsten Gruppe.

§. 135.

a. Iridiumoxyd (IrO_2). Das Iridium kommt in Verbindung mit Platin und anderen Metallen in den Platinerzen, ferner namentlich als Osmiumiridium vor. Es wird in neuerer Zeit, legirt mit Platin, zu Tiegeln etc. verwendet. Dem Platin ähnliches, aber sprödes Metall, äusserst schwer schmelzbar. Compact oder durch Wasserstoff in der Glühhitze reducirt, löst es sich in keiner Säure, auch nicht in Königswasser (Unterschied von Gold und Platin), auf nassem Wege, etwa durch Ameisensäure, reducirt, oder legirt mit viel Platin löst es sich in Königswasser zu Chlorid (IrCl_2). Schmelzendes saures schwefelsaures Kali oxydirt, aber löst nicht (Unterschied von Rhodium). Mit Natronhydrat bei Luftzutritt, oder mit salpetersaurem Natron geschmolzen, oxydirt es sich. Die entstandene Verbindung des Iridiumsesquioxids (Ir_2O_3) mit Natron löst sich theilweise in Wasser; erwärmt man sie mit Königswasser, so löst sie sich mit tief schwarzrother Farbe zu Iridiumchlorid (IrCl_2) und Chlornatrium.

Behandelt man mit Chlornatrium gemischtes gepulvertes Iridium bei beginnender Rothgluth mit Chlorgas, so bildet sich Natrium-Iridiumchlorid, welches sich in

Wasser mit tief rothbrauner Farbe löst. *Kali*, im Ueberschuss zugesetzt, verwandelt die dunkle Farbe der Lösung in eine grünliche, gleichzeitig schlägt sich etwas braunschwarzes Kalium-Iridiumchlorid nieder. Erhitzt man die Lösung und setzt sie längere Zeit der Luft aus, so färbt sie sich anfangs röthlich, später lasurblau (charakteristischer Unterschied von Platin), verdampft man zur Trockne und behandelt mit Wasser, so bleibt ein blauer Niederschlag von Iridiumoxyd (IrO_2) ungelöst, die Flüssigkeit ist farblos. — *Schwefelwasserstoff* entfärbt zuerst die Auflösungen des Chlorids, es bildet sich unter Schwefelabscheidung Chlorür, später schlägt sich braunes Schwefeliridium nieder. *Schwefelammonium* fällt denselben Niederschlag, er löst sich im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht. *Chlorkalium* fällt Kaliumiridiumchlorid als braunschwarzes, in einer concentrirten Lösung von Chlorkalium nicht lösliches Pulver. *Chlorammonium* fällt aus concentrirten Lösungen Ammonium-Iridiumchlorid in Gestalt eines schwarzrothen, aus mikroskopischen Octaëdern bestehenden, in concentrirter Salmiaklösung nicht löslichen Pulvers. Ammonium- wie Kaliumiridiumchlorid färbt sich, namentlich in heisser Lösung, bei Zusatz *salpetrigsauren Kalis* olivengrün, indem Ammonium- oder Kalium-Iridiumsesquichlorid entsteht $[2 (\text{K Cl}, \text{Ir Cl}_2) + \text{K O}, \text{NO}_3 = 3 \text{K Cl}, \text{Ir}_2 \text{Cl}_3 + \text{NO}_4]$; beim Erkalten krystallisirt dasselbe heraus. Beim Erhitzen oder Abdampfen mit einem Ueberschuss von salpetrigsaurem Kali färbt sich die grüne Lösung gelb und lässt dann beim Kochen eine weisse, in Wasser und Salzsäure kaum lösliche Verbindung fallen (wesentlicher Unterschied und Grundlage einer Trennungsmethode von Platin) (Gibbs). — Löst man Iridiumsalmiak durch Sieden mit Wasser und fügt *Oxalsäure* zu, so tritt Reduction des Iridiumchlorids zu Sesquichlorid ein, weshalb die Lösung beim Erkalten klar bleibt (Unterschied von Platin) (C. Lea). Kocht man Iridiumchloridlösung mit *Zinnchlorür*, fügt Kali im Ueberschuss zu und erhitzt, so entsteht ein lederfarbiger Niederschlag. *Eisenvitriol* entfärbt, aber fällt nicht, *Zink* scheidet schwarzes Iridium ab.

b. *Oxyde des Molybdäns*. Das Molybdän kommt nicht verbreitet und nur in mässiger Menge in der Natur vor, namentlich als Schwefelmolybdän und als molybdänsaures Bleioxyd (Gelbbleierz). Seit der Einführung des molybdänsauren Ammons als Entdeckungs- und Bestimmungsmittel der Phosphorsäure hat das Molybdän für die praktische Chemie grössere Wichtigkeit erlangt. Das Molybdän ist zinnweiss, etwas geschmeidig, beim Erhitzen an der Luft oxydirbar, in Salpetersäure löslich, sehr schwer schmelzbar, das Molybdänoxydul (MoO) und das Sesquioxid (Mo_2O_3) sind schwarz, das Oxyd (MoO_2) dunkelbraun. Alle gehen an der Luft erhitzt oder mit Salpetersäure behandelt in Molybdänsäure (MoO_3) über. — Diese stellt eine weisse, poröse Masse dar, welche sich in Wasser zu feinen Schüppchen zertheilt, sie schmilzt in Rothglühhitze, verflüchtigt sich in geschlossenen Gefässen erst bei sehr hoher Temperatur, an der Luft schon in Rothgluth und sublimirt zu durchsichtigen Blättchen und Nadeln. Die ungeglühte Säure löst sich in Säuren. Die Lösungen sind farblos, färben sich in Berührung mit *Zink* oder *Zinn* erst blau, dann grün, endlich unter Fällung von Oxydul schwarz, durch Digestion mit *Kupfer* färbt sich die schwefelsaure Lösung blau, die salzsaure Lösung braun. Die Reaction tritt oft erst nach einiger Zeit ein. *Ferrocyankalium* erzeugt einen rothbraunen, *Galläpfelaufguss* einen grünen Niederschlag. Wenig *Schwefelwasserstoff* färbt die Lösungen blau, mehr fällt braunschwarz; die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit erscheint anfangs grün. Beim Stehen, Erwärmen und wiederholten Einleiten von Schwefelwasserstoff schlägt sich aber endlich, wenn auch schwer, alles Molybdän als braunschwarzes Dreifach-Schwefelmolybdän (MoS_3) nieder. Der Niederschlag löst sich in alkalischen Schwefelmetallen, Säuren schlagen aus den entstandenen Sulfosalzen die Sulfosäure (MoS_3) nieder; Erwärmen begünstigt die Abscheidung. Beim Glühen an der Luft oder durch Erhitzen mit Salpetersäure geht das Schwefelmolybdän in Molybdänsäure über. Versetzt man eine Molybdänsäure enthaltende Lösung mit Rhodankalium und etwas Salzsäure, so

färbt sie sich nicht, fügt man aber etwas Zink hinzu, so tritt Reduction und in Folge dessen Bildung von dem Oxyd oder auch dem Sesquioxid entsprechenden Molybdän-Rhodaniden ein, die Flüssigkeit färbt sich durch diese carminroth. Phosphorsäurezusatz vernichtet die Reaction nicht (Unterschied von Eisenrhodanid), beim Schütteln der rothen Flüssigkeit mit Aether lösen sich die Rhodanide im Aether und es bildet sich daher eine rothe Aetherschicht (C. D. Braun).

Die Molybdänsäure wird von den Lösungen *reiner* und *kohlensaurer Alkalien* leicht aufgenommen; aus den concentrirten Lösungen fällt *Salpetersäure* oder *Salzsäure* Molybdänsäure, welche sich bei grösserem Säurezusatz wieder löst. Die Lösungen der molybdänsauren Alkalien werden durch *Schwefelwasserstoff* gelb gefärbt und geben dann auf Zusatz von Säuren einen braunschwarzen Niederschlag. — Das Verhalten der Molybdänsäure zu *Phosphorsäure* und Ammon siehe §. 142. 10.

Erhitzt man Molybdänsäure auf der Kohle in der *Oxydationsflamme*, so verflüchtigt sie sich. Die Kohle beschlägt sich mit einem gelben, oft krystallinischen, beim Erkalten weissen Pulver. In der *Reductionsflamme* entsteht metallisches Molybdän, welches beim Abschlännen der Kohle als graues Pulver erhalten wird. Schwefelmolybdän liefert in der Oxydationsflamme schweflige Säure und die Kohle beschlagende Molybdänsäure.

c. **Oxyde des Wolframs.** Das Wolfram (Scheel, Tungsteinmetall) kommt nicht verbreitet und nur in sehr mässiger Menge in der Natur vor. Die häufigsten Wolframminerale sind der Tungstein (wolframsaurer Kalk) und der Wolfram (wolframsaures Eisen- und Manganoxydul). Das Wolfram, durch Reduction der Wolframsäure mittelst Wasserstoffs in starker Glühhitze dargestellt, ist ein eisengraues Pulver, sehr schwer schmelzbar. Das pulverförmige geht, an der Luft geglüht, in Wolframsäure (WO_3), im Strome luftfreien, trocknen Chlorgases geglüht, in sublimirendes, schwarzvioletes Chlorid (WCl_3) und die flüchtigere rothe Verbindung WCl_2 , WCl_3 über, welche durch Wasser in die entsprechenden Oxydhydrate und Salzsäure zerlegt werden. — Säuren, selbst Königswasser, lösen das Wolfram nicht, ebensowenig wird es von Kalilauge, wohl aber von mit unterchlorigsaurem Alkali versetzter aufgenommen. Das Wolframoxyd ist schwarz, geht, bei Luftzutritt stark geglüht, in Wolframsäure über. Die Wolframsäure ist citronengelb, feuerbeständig, unlöslich in Wasser und Säuren. Beim Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali und Behandeln der Schmelze mit Wasser erhält man anfangs eine saure, keine Wolframsäure enthaltende Lösung. Nach deren Entfernung löst sich der aus wolframsaurem Kali mit stark vorwaltender Wolframsäure bestehende Rückstand, und zwar dann vollständig, wenn man dem Wasser kohlensaures Ammon zusetzt (Unterschied und Trennungsmittel von Kieselsäure). Beim Schmelzen mit kohlensauren Alkalien entstehen leicht, beim Kochen mit deren Lösungen schwer, in Wasser lösliche wolframsaure Alkalien. *Salzsäure*, *Salpetersäure* und *Schwefelsäure* fallen deren Lösung weiss, die Niederschläge sind im Ueberschuss der Säuren unlöslich (Unterschied von Molybdänsäure), in Ammon aber löslich. Verdampft man mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Wasser, so bleibt die Wolframsäure zurück. *Chlorbaryum*, *Chlorcalcium*, *salpetersaures Silberoxyd*, *salpetersaures Quecksilberoxydul* fallen weiss, *Ferrocyankalium* färbt bei Zusatz von etwas Säure tief braunroth, nach einiger Zeit entsteht ein gleichgefärbter Niederschlag, *Galläpfelinctur* fällt bei Zusatz von etwas Säure braun, *Schwefelwasserstoff* fällt die sauren Lösungen kaum irgend, *Schwefelammonium* fällt die Lösung der wolframsauren Alkalien nicht, beim Ansäuern schlägt sich hellbraunes Schwefelwolfram (WS_3) nieder, welches in reinem Wasser etwas, in Salze enthaltendem nicht löslich ist. *Zinnchlorür* bewirkt einen gelben Niederschlag, säuert man mit Salzsäure an und erhitzt, so wird derselbe schön blau (sehr empfindliche und charakteristische Reaction). Versetzt man die Lösung der wolframsauren Alkalien mit Salzsäure, besser noch mit überschüssiger Phosphorsäure, und fügt *Zink* zu, so erhält man schön blaue Färbung. — *Phosphorsalz* löst Wolfram-

säure. Die Perle, der Oxydationsflamme ausgesetzt, erscheint klar, farblos bis gelblich, in der Reductionsflamme nimmt sie rein blaue und bei Eisenvitriolzusatz blutrothe Farbe an. Mit sehr wenig *Soda* im Kohlengrübchen der inneren Flamme ausgesetzt, erhält man abschlämmbares Wolframpulver. — Die im Wasser unlöslichen wolframsauren Salze können meist durch Digestion mit Säuren zersetzt werden. Das Mineral Wolfram, welches von Säuren schwer angegriffen wird, schmelzt man mit kohlensaurem Alkali. Wasser nimmt dann aus der Schmelze wolframsaures Alkali auf.

d. Oxyde des Tellurs. Das Tellur kommt gediegen, mit anderen Metallen legirt und als tellurige Säure in kleiner Menge und geringer Verbreitung vor. Weisses, sprödes, leicht schmelzbares Metall, in einer Glasröhre sublimirbar, an der Luft erhitzt mit grünlichblauer Flamme verbrennend unter Verbreitung dicker weisser Dämpfe von telluriger Säure. Das Tellur löst sich nicht in Salzsäure, leicht in Salpetersäure zu telluriger Säure (TeO_2). In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sich gepulvertes Tellur mit Purpurfarbe, bei Wasserzusatz fällt es wieder nieder. Die tellurige Säure ist weiss, in gelinder Glühhitze zur gelben Flüssigkeit schmelzbar, an der Luft in starker Glühhitze flüchtig, bildet kein krystallinisches Sublimat. Die wasserfreie Säure löst sich leicht in Salzsäure, wenig in Salpetersäure, leicht in Kalilauge, langsam in Ammon, fast nicht in Wasser. Das Hydrat der tellurigen Säure ist weiss, in kaltem Wasser merklich löslich, in Salzsäure und Salpetersäure löslich. Aus den Lösungen fällt bei Wasserzusatz weisses Hydrat nieder; aus der salpetersauren Lösung scheidet sich nach einiger Zeit schon so fast alle tellurige Säure krystallinisch aus. *Reine und kohlen saure Alkalien* fallen aus der salzsauren Lösung weisses Hydrat, im Ueberschuss der Fällungsmittel löslich, — *Schwefelwasserstoff* fällt saure Lösungen braun (Farbe ähnlich der des Zinnsulfürs), der Niederschlag (TeS_2) löst sich in Schwefelammonium sehr leicht. *Schwefligsaures Natron, Zinnchlorür, Zink* fallen schwarzes metallisches Tellur. — Tellursäure (TeO_3) bildet sich beim Schmelzen des Tellurs oder telluriger Verbindungen mit salpetersauren und kohlen sauren Alkalien. Die Schmelze ist in Wasser löslich, sie bleibt beim Ansäuern mit Salzsäure in der Kälte klar, beim Kochen aber entwickelt sich Chlor, es entsteht tellurige Säure, und die Lösung wird daher jetzt, wenn der Säureüberschuss nicht zu gross ist, durch Wasser gefällt.

Schmelzt man Tellur, Schwefeltellur oder eine Sauerstoffverbindung des Tellurs mit *Cyankalium* im Wasserstoffstrom, so bildet sich Tellurecyankalium. Die Schmelze löst sich in Wasser, ein Luftstrom aber fällt daraus alles Tellur (Unterschied und Mittel der Trennung von Selen). — Beim Schmelzen der tellurigen oder Tellursäure mit *kohlen saurem Kali* und *Kohle* entsteht Tellurkalium, welches mit Säuren stinkendes Tellurwasserstoffgas entwickelt. Setzt man mit *Soda* gemengte Tellurverbindungen der inneren *Löthrohrflamme* aus, so tritt Reduction, Verflüchtigung und Wiederoxydation ein. Es beschlägt sich daher die Kohle mit weisser telluriger Säure.

e. Oxyde des Selens. Das Selen kommt in Form von Selenmetallen sparsam in der Natur vor. Man findet es zuweilen im Flugstaub von Röstöfen, auch im Nordhäuser Vitriöl. Dem Tellur einerseits, dem Schwefel andererseits nahe und somit auf der Grenze zwischen Metallen und Nichtmetallen stehendes Element. Geschmolzen grauschwarz, bei höherer Temperatur flüchtig, sublimirbar, an der Luft erhitzt unter Verbreitung eines charakteristischen Geruches nach faulen Rettigen zu seleniger Säure (SeO_2) verbrennend. Concentrirte Schwefelsäure löst das Selen ohne es zu oxydiren, beim Verdünnen fällt es in rothen Flocken nieder. Salpetersäure und Königswasser lösen Selen zu seleniger Säure. Diese geht bei etwa 200°C. in ein tief gelbes Gas über, stellt sublimirt weisse vierseitige Nadeln, als Hydrat dem Salpeter ähnliche Krystalle dar. Beide lösen sich leicht in Wasser zu einer stark sauren Flüssigkeit. — Von den neutralen Salzen sind nur die der

Alkalien in Wasser löslich, die Lösungen reagiren alkalisch; alle selenigsauren Salze lösen sich in Salpetersäure leicht, nur das Blei- und Silbersalz schwierig. — In der Lösung der selenigen Säure oder ihrer Salze erzeugt *Schwefelwasserstoff* (bei Gegenwart freier Salzsäure) einen in der Kälte gelben, beim Erwärmen rothgelben, in Schwefelammonium löslichen Niederschlag von Schwefelselen (?), — *Chlorbaryum* (wenn vorhandene freie Säure abgestumpft wird) einen weissen, in Salz- oder Salpetersäure löslichen Niederschlag von selenigsaurem Baryt, — *Zinnchlorür* oder *schweflige Säure* bei Zusatz von Salzsäure einen rothen, in der Wärme grauen Niederschlag von Selen. — Selensäure entsteht beim Erhitzen von Selen oder von Selenverbindungen mit kohlensauren und salpetersauren Alkalien. Die Schmelze löst sich in Wasser, die Lösung bleibt mit Salzsäure angesäuert klar, eingekocht entwickelt sie Chlor, während die Selensäure in selenige Säure übergeht. — Schmelzt man Selen oder Selenverbindungen mit *Cyankalium* im Wasserstoffstrom, so bildet sich Selencyankalium, aus dem sich das Selen nicht (wie das Tellur) durch Luftwirkung, wohl aber nach Zusatz von Salzsäure bei längerem Kochen abscheidet. Auf Kohle in der *Reductionsflamme* erhitzt, entwickeln die Selenverbindungen den oben bereits erwähnten, höchst charakteristischen Geruch nach faulen Rettigen und lassen sich hieran leicht erkennen.

B. Verhalten der Säuren und ihrer Radicale.

§. 136.

Die Reagentien, welche zur Ausmittlung der Säuren dienen, zerfallen wie die, welche wir zur Auffindung der Basen benutzen, in allgemeine oder auf die Gruppe hindeutende, und in specielle, das heisst solche, welche die einzelnen Säuren erkennen lassen. Die Bestimmung und Abgrenzung der Gruppen lässt sich bei den Säuren kaum mit der Schärfe vornehmen, mit welcher dies bei den Basen möglich war.

Die zwei Hauptabtheilungen, in welche die Säuren zerfallen, sind die der anorganischen und die der organischen Säuren. Die Charakterisirung dieser Abtheilungen nehmen wir hier in der Art vor, welche für analytische Zwecke die geeignetste ist, und ohne Rücksichtnahme auf theoretische Betrachtungsweisen. Wir gründen nämlich die Unterscheidung auf das Verhalten in höherer Temperatur und rechnen alle diejenigen Säuren zu den organischen, deren Salze (insbesondere die mit alkalischer und alkalisch erdiger Basis) beim Glühen unter Kohleabscheidung zersetzt werden. Es hat dieses Merkmal den Vorzug, dass es leicht in die Augen fällt und durch einen höchst einfachen vorläufigen Versuch sogleich über die Hauptabtheilung, in welche die Säure zu rechnen ist, Gewissheit gibt. — Die Salze der organischen Säuren mit alkalischer und alkalisch erdiger Basis gehen bei gelindem Glühen in kohlen-saure Verbindungen über.

Wie es bei den Basen geschehen ist, so soll auch hier eine Totalübersicht aller in das Buch aufgenommenen Säuren der Betrachtung der einzelnen vorangehen.

I. Anorganische Säuren.

Erste Gruppe:

- Abtheilung a. Chromsäure, (schweflige und unterschweflige Säure, Jodsäure).
Abtheilung b. Schwefelsäure, (Kieselfluorwasserstoffsäure).
Abtheilung c. Phosphorsäure, Borsäure, Oxalsäure, Fluorwasserstoffsäure, (phosphorige Säure).
Abtheilung d. Kohlensäure, Kieselsäure.

Zweite Gruppe:

Chlor und Chlorwasserstoffsäure, Brom und Bromwasserstoffsäure, Jod und Jodwasserstoffsäure, Cyan und Cyanwasserstoffsäure nebst Ferro- und Ferridcyanwasserstoffsäure, Schwefel und Schwefelwasserstoffsäure, (salpetrige, unterchlorige, chlorige, unterphosphorige Säure).

Dritte Gruppe:

Salpetersäure, Chlorsäure, (Ueberchlorsäure).

II. Organische Säuren.

Erste Gruppe:

Oxalsäure, Weinsteinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure (Traubensäure).

Zweite Gruppe:

Bernsteinsäure, Benzoësäure.

Dritte Gruppe:

Essigsäure, Ameisensäure, (Propionsäure, Buttersäure, Milchsäure).

Den gesperrt gedruckten Säuren begegnet man bei Untersuchung von Mineralien, von Gewässern, Pflanzenaschen, Industrieproducten, Arzneimitteln etc. häufiger, den eingeklammerten, nicht gesperrt gedruckten dagegen seltener.

I. Anorganische Säuren.

§. 137.

Erste Gruppe.

Säuren, welche durch Chlorbaryum aus neutralen Lösungen gefällt werden.

Wir bringen diese Gruppe der Uebersichtlichkeit wegen in vier Abtheilungen und unterscheiden:

- a. Säuren, welche durch Schwefelwasserstoff in saurer Auflösung zerlegt werden, auf die man deswegen schon bei der Prüfung auf Basen hingewiesen wird, nämlich Chromsäure, (schweflige und unterschweflige Säure, letztere, weil sie schon bei Zusatz von Salzsäure zur Lösung eines ihrer Salze zersetzt und erkannt wird, sowie Jodsäure*).
- b. Säuren, welche durch Schwefelwasserstoff in saurer Auflösung nicht zersetzt werden, und deren Barytverbindungen in Salzsäure unlöslich sind: Schwefelsäure, (Kieselfluorwasserstoffsäure).
- c. Säuren, welche von Schwefelwasserstoff in saurer Lösung nicht zerlegt werden und deren Barytverbindungen in Salzsäure scheinbar ohne Zersetzung löslich sind, insofern die Säuren aus der salzsauren Lösung durch Erhitzen oder Eindampfen nicht vollständig abgeschieden werden können: Phosphorsäure, Borsäure, Oxalsäure, Fluorwasserstoffsäure, (phosphorige Säure). (Die Oxalsäure wird, wenngleich sie auch bei den organischen Säuren eingereiht werden soll, hier angeführt, weil das Verhalten ihrer Salze, beim Glühen ohne eigentliche Verkohlung zerlegt zu werden, sie leicht als organische Säure übersehen lässt.)
- d. Säuren, welche von Schwefelwasserstoff in saurer Lösung nicht zerlegt werden, und deren Barytsalze in Chlorwasserstoffsäure unter Abscheidung der Säure löslich sind: Kohlensäure, Kieselsäure.

Erste Abtheilung

der ersten Gruppe der anorganischen Säuren.

§. 138.

Chromsäure (CrO_3).

1. Die Chromsäure stellt eine scharlachrothe, krystallinische Masse, oder deutliche, nadelförmige Krystalle dar. Beim Glühen zerfällt sie in Chromoxyd und Sauerstoff. An der Luft zerfliesst sie schnell, in Wasser löst sie sich mit dunkelrothgelber, selbst bei sehr bedeutender Verdünnung sichtbarer Farbe.

2. Die chromsauren Salze sind alle roth oder gelb, grösstentheils in Wasser unlöslich. Sie werden zum Theil beim Glühen zersetzt. Die

*) In der ersten Abtheilung der ersten Gruppe der Säuren würden auch alle Sauerstoffverbindungen von ausgesprochen saurem Charakter aufzuführen sein, welche in der sechsten Gruppe der Metalloxyde bereits abgehandelt worden sind (Arsensäure, Antimonsäure, Säuren des Selen etc.). Da aber ihr Verhalten zu Schwefelwasserstoff eher eine Verwechselung derselben mit anderen Metalloxyden als mit anderen Säuren veranlasst, so schien es zweckmässiger, diese gewissermaassen auf der Grenze zwischen Basen und Säuren stehenden Verbindungen bei den Metalloxyden zu besprechen.

mit alkalischen Basen sind feuerbeständig, in Wasser löslich; die Lösungen der neutralen chromsauren Alkalien sind gelb, die der sauren rothgelb. Die Färbungen sind bis zu grosser Verdünnung sichtbar. Die gelbe Farbe der Lösung eines neutralen Salzes geht bei Zusatz einer Säure in Folge der Bildung sauren Salzes in eine rothgelbe über.

3. *Schwefelwasserstoff* auf die angesäuerte Lösung eines chromsauren Salzes wirkend, veranlasst zunächst eine bräunliche, dann eine durch das entstandene Chromoxydsalz bedingte grüne Färbung der Lösung, unter gleichzeitiger Ausscheidung von Schwefel, wodurch die Flüssigkeit ein milchiges Ansehen erhält ($\text{K}_2\text{O}, 2\text{CrO}_3 + 4\text{SO}_3 + 3\text{HS} = \text{K}_2\text{O}, \text{SO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$). Erwärmen begünstigt die Einwirkung, ein Theil des Schwefels geht alsdann in Schwefelsäure über.

4. *Schwefelammonium* einer Lösung von saurem chromsaurem Alkali im Ueberschuss zugesetzt, bewirkt sofort einen bräunlich-grau-grünen Niederschlag von hydratischem chromsaurem Chromoxyd, beim Kochen scheidet sich alles Chrom als grünes Chromoxydhydrat aus. In einer Lösung von neutralem chromsaurem Kali entsteht anfangs nur eine dunkelbräunliche Färbung, bald aber scheidet sich der bräunlich-grau-grüne, beim Kochen grün werdende Niederschlag aus.

5. Die Chromsäure kann auch durch Anwendung vieler anderer Mittel zu Oxyd reducirt werden, namentlich durch *schweflige Säure*, durch Erhitzen mit concentrirter *Chlorwasserstoffsäure*, oder auch mit verdünnter bei Zusatz von Alkohol (wobei Chloräthyl und Aldehyd entweichen), durch metallisches *Zink*, durch Erhitzen mit *Weinsteinsäure*, *Kleesäure* u. s. w. Alle diese Reactionen sind durch den Uebergang der rothen oder gelben Farbe der Lösung in die grüne, beziehungsweise violette des Oxydsalzes sehr deutlich charakterisirt.

6. *Chlorbaryum* erzeugt in der wässrigen Lösung chromsaurer Salze einen gelblichweissen, in verdünnter Salzsäure und Salpetersäure löslichen Niederschlag von chromsaurem Baryt (BaO, CrO_3).

7. *Salpetersaures Silberoxyd* bringt in der wässrigen Lösung chromsaurer Salze einen dunkelpurpurrothen, in Salpetersäure und in Ammon löslichen Niederschlag von chromsaurem Silberoxyd (AgO, CrO_3), oder in schwach sauren Lösungen von zweifach-chromsaurem Silberoxyd ($\text{Ag}_2\text{O}, 2\text{CrO}_3$) hervor.

8. *Essigsaures Bleioxyd* fällt aus der wässrigen oder essigsauren Lösung eines chromsauren Salzes chromsaures Bleioxyd (PbO, CrO_3), als gelben, in Kali löslichen, in verdünnter Salpetersäure schwer löslichen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag. Beim Erwärmen mit Alkalien geht das gelbe neutrale Salz in basisches rothes ($2\text{PbO}, \text{CrO}_3$) über.

9. Ueberschichtet man eine ganz verdünnte saure Lösung von *Wasserstoffhyperoxyd* *) (etwa 6 bis 8 CC.) mit etwas Aether (etwa einer $\frac{1}{2}$ Cen-

*) Die Wasserstoffhyperoxydlösung erhält man leicht, indem man ein Stückchen Baryumhyperoxyd von der Grösse einer Erbse mit etwas Wasser zerreibt und

timeter hohen Schicht) und fügt eine Chromsäure enthaltende Flüssigkeit hinzu, so färbt sich zunächst die Wasserstoffhyperoxydlösung schön blau. Kehrt man das mit dem Daumen verschlossene Röhrchen einigemal um, ohne stark zu schütteln, so verliert die Lösung die blaue Farbe, der Aether dagegen wird blau. Letztere Erscheinung ist besonders charakteristisch. 1 Thl. chromsaures Kali in 40000 Thln. Wasser liefert noch eine erkennbare Reaction (Storer), anwesende Vanadinsäure beeinträchtigt die Empfindlichkeit wesentlich (Werther), vergl. S. 145. Die Blaufärbung ist aller Wahrscheinlichkeit nach nicht durch Ueberchromsäure (deren Existenz überhaupt zweifelhaft ist), sondern durch eine Verbindung von Chromsäure mit Wasserstoffhyperoxyd bedingt. Nach einiger Zeit tritt Reduction der Chromsäure zu Oxyd und somit Entfärbung des Aethers ein.

10. Werden unlösliche chromsaure Salze mit *kohlensaurem* und *salpetersaurem Natron* geschmolzen und die Masse mit Wasser behandelt, so erhält man eine von dem darin gelösten chromsauren Alkali gelb gefärbte Lösung, welche bei Zusatz einer Säure rothgelb wird. Die Oxyde bleiben rein oder als kohlensaure Salze zurück, sofern sie nicht in dem aus dem salpetersauren Natron entstehenden Aetznatron löslich sind.

11. Beim Behandeln mit *Phosphorsalz* oder *Borax* in der Löthrohrflamme verhalten sich die Verbindungen der Chromsäure wie die des Chromoxyds.

12. Sehr geringe Mengen Chromsäure lassen sich in wässerigen Lösungen auch nach einer der folgenden Methoden entdecken. Man fügt zu der mit Schwefelsäure schwach angesäuerten Flüssigkeit ein wenig Guajakinctur (1 Thl. des Harzes auf 100 Thle. Weingeist von 60 Procent); bei Anwesenheit von Chromsäure entsteht intensive Bläuung, welche jedoch, wenn die Chromsäuremenge sehr gering ist, nach einigen Secunden wieder verschwindet (H. Schiff). — Oder man fügt zu der möglichst neutralen Lösung eines chromsauren Alkalis etwas einer verdünnten wässerigen Blauholz-Abkochung, wodurch eine höchst intensive Schwarzfärbung eintritt; bei überaus geringen Mengen färbt sich die Flüssigkeit nur violettroth (R. Wildenstein).

Da die Chromsäure durch Schwefelwasserstoff zu Chromoxyd reducirt wird, so findet man sie im Gange der Analyse stets schon bei der Prüfung auf Basen. Die intensive Farbe der Chromsäure enthaltenden Lösungen, die vortreffliche Reaction mit Wasserstoffhyperoxyd, wie die charakteristischen Niederschläge, welche Blei- und Silbersalzlösungen bewirken, lassen

die Masse unter Umrühren in eine Mischung von etwa 30 CC. Salzsäure und 120 CC. Wasser einträgt. Die Lösung hält sich lange Zeit, ohne Zersetzung zu erleiden. In Ermangelung von Baryumhyperoxyd verwendet man das unreine Natriumhyperoxyd, wie man es erhält, wenn man ein Stückchen Natrium in einem Porzellanschälchen erhitzt, bis es sich entzündet, und es dann ruhig verbrennen lässt.

sie ausserdem leicht erkennen. Zur Entdeckung der geringen Chromspuren, wie sich solche in manchen Mineralien, z. B. dem Serpentin, finden, dienen — nach dem Schmelzen derselben mit kohlen-saurem und salpeter-saurem Alkali — die in 12. genannten Reactionen.

Seltener vorkommende Säuren der ersten Abtheilung.

§. 139.

a. **Schweflige Säure** (SO_2). Die schweflige Säure ist ein farbloses, erstickend (nach brennendem Schwefel) riechendes, nicht brennbares Gas. Es löst sich in Wasser in reichlicher Menge. Die Lösung hat den Geruch des Gases, röthet Lackmus, bleicht Fernambukpapier. An der Luft nimmt sie Sauerstoff auf und geht in Schwefelsäure über. Die Salze sind farblos. Von den neutralen sind nur die mit alkalischer Basis in Wasser leicht löslich, von den schwer- oder unlöslichen lösen sich manche in schwefligsaurem Wasser, daraus beim Kochen niederfallend. — Alle Salze entwickeln, mit *Schwefelsäure* übergossen, schweflige Säure, *Chlorwasser* löst die meisten zu schwefelsauren Salzen. *Chlorbaryum* fällt die neutralen Salze, nicht die freie Säure. Der Niederschlag löst sich in Salzsäure. *Schwefelwasserstoff* zersetzt die freie Säure, es bildet sich Wasser, Pentathionsäure und freier Schwefel, welcher sich ausscheidet. — Bringt man in eine schweflige Säure enthaltende Lösung nach Zusatz eines gleichen Volums Salzsäure ein Stückchen blanken Kupferdraht und erhitzt zum Kochen, so erscheint letzterer bei grösseren Mengen schwefliger Säure schwarz, wie berusst, bei geringen nur matt und glanzlos (H. Reinsch). Entwickelt man Wasserstoffgas aus schwefelfreiem *Zink* und *Salzsäure* und bringt eine Spur schweflige Säure oder schwefligsaures Salz in die Entbindungsflasche, so entwickelt sich sofort mit dem Wasserstoffgas Schwefelwasserstoff, daher färbt und fällt das Gas eine mit Natronlauge bis zur Wiederlösung des Niederschlages versetzte Bleizuckerlösung schwarz. — Die schweflige Säure ist ein kräftiges Reductionsmittel, sie reducirt Chromsäure, Uebermangansäure, Quecksilberchlorid (zu Chlorür), entfärbt Jodamylum, fällt eine Mischung von Ferridecyanalkium und Eisenchlorid blau u. s. w. — Mit einer salzsauren Lösung von *Zinnchlorür* entsteht nach einiger Zeit ein gelber Niederschlag von Zinnsulfid. — Versetzt man eine wässerige Lösung von schwefligsaurem Alkali mit Essigsäure bis eben sauer und giesst sie zu einer mit sehr wenig *Nitroprussidnatrium* vermischten, relativ reichlichen Menge von *Zinkvitriollösung*, so tritt, wenn die Menge des schwefligsauren Salzes nicht allzu gering war, schon eine rothe Färbung ein, war dagegen die Menge sehr gering, so entsteht noch keine Färbung, solche tritt aber sogleich ein, wenn etwas Ferrocyanalkiumlösung zugefügt wird. Bei nicht gar zu geringen Mengen entsteht durch den Zusatz des Ferrocyanalkiums ein purpurrother Niederschlag (Bödeker). (Unterschweflige Alkalien zeigen diese Reaction nicht.)

b. **Unterschweflige Säure** (S_2O_2). Dieselbe existirt im freien Zustande nicht. Die Salze sind grösstentheils in Wasser löslich. Die Lösungen der meisten lassen sich ohne Zerlegung kochen, unterschwefligsaurer Kalk zerfällt dabei in schwefligsauren und Schwefel. Setzt man *Schwefelsäure* oder *Salzsäure* zur Lösung eines unterschwefligsauren Salzes, so bleibt anfangs die Flüssigkeit klar und geruchlos, bald aber — um so schneller, je concentrirter — wird sie durch sich ausscheidenden Schwefel mehr und mehr trübe, während gleichzeitig der Geruch der schwefligen Säure hervortritt. Erwärmen begünstigt diese Zersetzung. — *Salpetersaures Silberoxyd* erzeugt einen weissen, im Ueberschuss des unterschwefligsauren Salzes löslichen Niederschlag von unterschwefligsaurem Silberoxyd, nach kurzer Zeit aber — fast sogleich beim Erhitzen — wird derselbe schwarz, indem der Niederschlag in Schwefelsilber und Schwefelsäure zerfällt. — Unterschweflig-

saures Natron löst Chlorsilber. Die Lösung bleibt beim Zusatz einer Säure anfangs klar, später — sogleich beim Kochen — scheidet sich Schwefelsilber aus. — *Chlorbaryum* erzeugt einen weissen, in viel Wasser, namentlich heissem, löslichen, durch Salzsäure zersetzbaren Niederschlag. — *Eisenchlorid* färbt die Lösungen unterschweifligsauren Alkalien roth-violett (Unterschied von schwefligsauren Alkalien), beim Stehen, rascher beim Erwärmen, tritt — unter Reduction des Eisenchlorids zu Chlorür — Entfärbung ein. — Angesäuerte *Chromsäurelösung* wird durch unterschweifligsaure Salze sofort reducirt, *Jodamylumlösung* sogleich entfärbt.

Gilt es, schwefligsaure und unterschweifligsaure Alkalien neben Schwefelalkalimetall zu finden, wie dies oft der Fall, so fügt man der Lösung zunächst Zinkvitriollösung zu, bis das Schwefelmetall zersetzt ist, filtrirt das Schwefelzink ab und prüft einen Theil des Filtrates durch Zusatz von Salzsäure auf unterschweiflige Säure, einen anderen mit Nitroprussidnatrium etc. auf schweflige Säure.

c. *Jodsäure* (JO_3). Weisse, sechsseitige Tafeln, zerfällt bei mässiger Hitze in Joddampf und Sauerstoff, in Wasser leicht löslich. Die Salze werden beim Glühen zersetzt und zerfallen entweder in Sauerstoff und Jodmetall, oder in Jod, Sauerstoff und Metalloxyd, nur die mit alkalischer Basis lösen sich leicht in Wasser. *Chlorbaryum* fällt aus der Lösung der jodsauren Alkalien weissen, in Salpetersäure löslichen jodsauren Baryt, *salpetersaures Silberoxyd* weisses, körnig-krystallinisches jodsaures Silberoxyd, welches sich in Ammon leicht, in Salpetersäure wenig löst, *Schwefelwasserstoff* fällt aus der Lösung der Jodsäure — unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel — Jod, welches sich dann in Jodwasserstoffsäure löst; bei Ueberschuss von Schwefelwasserstoff entfärbt sich die Flüssigkeit unter weiterer Schwefelabscheidung, indem das Jod in Jodwasserstoff übergeht. — Auch die an Basen gebundene Jodsäure wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt. — *Schweflige Säure* fällt Jod, welches bei Ueberschuss der schwefligen Säure in Jodwasserstoff übergeht.

Zweite Abtheilung

der ersten Gruppe der anorganischen Säuren.

§. 140.

Schwefelsäure (SO_3).

1. Die wasserfreie Schwefelsäure ist eine weisse, federartig krystallinische, an der Luft stark rauchende Masse; die concentrirte Schwefelsäure (Schwefelsäurehydrat, welches etwas mehr Wasser enthält, als der Formel HO, SO_3 entspricht), eine wasserhelle, ölarartige Flüssigkeit. Beide verkohlen organische Substanzen. Mit Wasser vereinigen sie sich unter bedeutender Temperaturerhöhung — die wasserfreie Säure mit Zischen — in allen Verhältnissen.

2. Die neutralen schwefelsauren Salze sind mit Ausnahme des schwefelsauren Baryts, Strontians, Kalks und Bleioxyds, in Wasser leicht löslich. Die in Wasser unlöslichen basisch schwefelsauren Salze der Oxyde schwerer Metalle lösen sich alle in Salzsäure oder Salpetersäure. Die schwefelsauren Salze sind meist farblos oder weiss. Die schwefelsauren Alkalien werden beim Glühen nicht zerlegt, die übrigen schwefelsau-

ren Salze verhalten sich in der Glühhitze verschieden; manche werden gar nicht, andere schwierig, einige leicht zerlegt.

3. *Chlorbaryum* erzeugt in den Lösungen der Schwefelsäure und der schwefelsauren Salze bis zu ausserordentlicher Verdünnung einen feinpulvrigen, schweren, weissen, in verdünnter Salzsäure und Salpetersäure unlöslichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt (BaO, SO_3). Aus sehr verdünnten Flüssigkeiten schlägt er sich erst bei längerem Stehen nieder. Concentrirte Säuren und concentrirte Lösungen vieler Salze beeinträchtigen die Empfindlichkeit der Reaction.

4. *Essigsäures Bleioxyd* fällt schwefelsaures Bleioxyd (PbO, SO_3) als schweren, weissen, in verdünnter Salpetersäure schwer löslichen, in heisser concentrirter Salzsäure vollständig löslichen Niederschlag.

5. Die in Wasser und Säuren unlöslichen Verbindungen der Schwefelsäure mit alkalischen Erden werden beim Schmelzen mit *kohlensauren Alkalien* in kohlensaurer Salze, schwefelsaures Bleioxyd hingegen wird in reines Oxyd verwandelt, während gleichzeitig schwefelsaures Alkali entsteht. — Auch beim Digeriren, beziehungsweise Kochen mit concentrirten Lösungen kohlensaurer Alkalien zerlegen sich die schwefelsauren alkalischen Erden und das schwefelsaure Bleioxyd in unlösliche kohlensaurer Salze und lösliches schwefelsaures Alkali (vergl. §. 95, 96, 97).

6. Schmelzt man schwefelsaure Salze mit Soda auf Kohle in der inneren Löthrohrflamme, so wird die Schwefelsäure reducirt und Schwefelnatrium gebildet, welches an dem Geruche nach Schwefelwasserstoff erkannt werden kann, wenn man die Probe sammt dem Theil der Kohle, in welchen die geschmolzene Masse eingedrungen ist, befeuchtet und etwas Säure zusetzt. Nimmt man dieses Befeuchten auf einem blanken Silberbleche (einer gescheuerten Münze) vor, so entsteht sogleich ein schwarzer Fleck von Schwefelsilber.

Bemerkungen. Die Schwefelsäure ist durch die charakteristische und äusserst empfindliche Reaction mit Barytsalzen fast von allen Säuren am leichtesten zu erkennen. Man hat sich nur zu hüten, dass man nicht Niederschläge von Chlorbaryum, besonders aber von salpetersaurem Baryt, welche entstehen, wenn wässrige Lösungen dieser Salze mit Flüssigkeiten, die viel freie Salzsäure oder Salpetersäure enthalten, vermischt werden, für schwefelsauren Baryt hält. Diese Niederschläge verschwinden sogleich beim Verdünnen der sauren Flüssigkeit mit Wasser und sind daher von schwefelsaurem Baryt überaus leicht zu unterscheiden. — Man gewöhne sich überhaupt daran, bei Prüfung auf Schwefelsäure mit Chlorbaryum die Flüssigkeit genügend zu verdünnen; auch füge man etwas Salzsäure, welche dem nachtheiligen Einfluss mancher Salze, z. B. der citronensauren Alkalien, entgegenwirkt, zu und lasse, wenn sehr kleine Schwefelsäuremengen entdeckt werden sollen, die Flüssigkeit mehrere Stunden in gelinder Wärme stehen. Man findet alsdann die Spur des

entstandenen schwefelsauren Baryts auf dem Boden des Glases abgesetzt. Ist man über die Natur des durch Chlorbaryum bei Gegenwart freier Salzsäure entstandenen Niederschlages irgend in Zweifel, so gibt die Prüfung desselben nach 6. sogleich Gewissheit. — Freie Schwefelsäure entdeckt man neben gebundener, indem man die zu prüfende Flüssigkeit mit ganz wenig Rohrzucker versetzt und in einem Porzellanschälchen bei 100°C. eintrocknet. War freie Schwefelsäure zugegen, so bleibt ein schwarzer oder bei höchst geringen Mengen schwarzgrüner Rückstand. Andere freie Säuren zersetzen den Rohrzucker nicht in dieser Weise.

§. 141.

Kieselfluorwasserstoffsäure (HFl , SiFl_2). Stark saure Flüssigkeit, beim Abdampfen in Platin sich ganz — als Fluorkiesel und Fluorwasserstoff — verflüchtigend, beim Abdampfen in Glas dies ätzend, mit Basen Wasser und Kieselfluorometalle bildend, welche grossentheils in Wasser löslich sind, Lackmus röthen und beim Glühen in Fluorometalle und Fluorkiesel zerfallen. Die Kieselfluorwasserstoffsäure wird durch *Chlorbaryum* krystallinisch (§. 95, 6), durch Chlorstrontium und essigsaures Bleioxyd nicht gefällt. *Kalisalze* fallen durchscheinend gelatinöses Kieselfluorkalium, *Ammon* im Ueberschuss fällt Kieselsäurehydrat unter Bildung von Fluorammonium. Erwärmt man Kieselfluorometalle mit concentrirter Schwefelsäure, so entweicht Fluorwasserstoff- und Kieselfluorgas, an der Luft starke Nebel bildend; nimmt man den Versuch in einem mit Glas bedeckten Platingefäss vor, so wird das Glas geätzt (§. 146, 5), der Rückstand enthält die entsprechenden schwefelsauren Salze.

Dritte Abtheilung

der ersten Gruppe der anorganischen Säuren.

§. 142.

a. **Phosphorsäure** (PO_5).

1. Der Phosphor ist ein farbloser, fettglänzender, durchscheinender, fester Körper, von 1,84 specif. Gewicht. Er wirkt innerlich genommen sehr giftig, schmilzt bei 44,3°C. und siedet bei 290°C. Durch Einwirkung des Lichtes wird der unter Wasser aufbewahrte Phosphor erst gelb, dann roth, endlich überzieht er sich mit einer weissen Rinde. — Kommt Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur mit der Luft in Berührung, so verbreitet er einen ganz charakteristischen, höchst unangenehmen Geruch, unter Bildung starker Nebel von salpetrigsaurem Ammon, unter Oxydation zu phosphoriger Säure, in welche er allmählich ganz übergeht, sowie unter Bildung von Ozon. Im Dunkeln findet dabei starkes Leuchten Statt. — Der Phosphor entzündet sich sehr leicht und verbrennt mit leuchtender Flamme zu Phosphorsäure, welche sich grösstentheils als weisser Rauch in die Luft verbreitet. — Durch längeren Einfluss des Lichtes oder beim Erwärmen auf 250°C. geht der Phosphor in rothen, sogenann-

ten amorphen Phosphor über. In diesem Zustande verändert er sich nicht an der Luft, leuchtet nicht, ist weit schwerer entzündlich und hat 2,1 specif. Gewicht. — Salpetersäure und Königswasser lösen den Phosphor beim Erwärmen ziemlich leicht auf. Die Lösungen enthalten anfangs neben Phosphorsäure auch phosphorige Säure. Salzsäure löst den Phosphor nicht. Kocht man ihn mit Kali- oder Natronlauge oder mit Kalkmilch, so entstehen unterphosphorigsaure und phosphorsaure Salze, während selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas entweicht. Bringt man eine unoxydirten Phosphor enthaltende Substanz auf den Boden eines Kolbens, hängt in dessen Bauch einen mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd befeuchteten Papierstreifen mittelst eines lose eingesetzten Korkes und erwärmt auf 30 bis 40°, so färbt sich der Papierstreifen in Folge der reducirenden Wirkung der Phosphordämpfe schwarz, auch wenn die Phosphormenge höchst gering ist. Kocht man nach beendiger Reaction den geschwärzten Theil des Papiers mit Wasser aus, fällt den unzersetzten Theil des Silbersalzes mit Salzsäure, filtrirt und verdunstet das Filtrat im Wasserbade möglichst weit, so lässt sich im Rückstande mittelst der sogleich zu besprechenden Reactionen Phosphorsäure nachweisen (J. Scherer). Man beachte, dass eine Schwärzung des Silbersalzes auch durch Schwefelwasserstoff, Ameisensäure, flüchtige Fäulnisproducte etc. stattfinden kann, sowie dass die Nachweisung der Phosphorsäure im Papierstreifen nur Werth hat, wenn dieser und das Filtrirpapier ganz frei von Phosphorsäure waren. — Das Verhalten des Phosphors beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, sowie beim Einbringen in einen mit Zink und verdünnter Schwefelsäure beschickten Wasserstoffentbindungsapparat siehe im zweiten Abschnitt der zweiten Abtheilung V. III.

2. Die Phosphorsäure stellt im wasserfreien Zustande eine weisse, dem Schnee ähnliche, an der Luft rasch zerfliessende, mit Wasser zischende und sich darin anfangs theilweise, allmählich ganz lösende Masse dar. Sie bildet mit Wasser und Basen drei Reihen von Verbindungen und zwar folgende: Mit 3 Aequivalenten Wasser oder Basis gewöhnliches Phosphorsäurehydrat oder gewöhnliche phosphorsaure Salze, mit 2. Aeq. Wasser oder Basis Pyrophosphorsäurehydrat oder pyrophosphorsaure Salze, mit 1 Aeq. Wasser oder Basis Metaphosphorsäurehydrat oder metaphosphorsaure Salze. Da in der Natur und bei Analysen nur dreibasisch phosphorsaure Verbindungen vorzukommen pflegen, so besprechen wir diese allein ausführlich und behandeln die zwei- und einbasische Phosphorsäure in einem Anhang in kürzerer Fassung.

3. Das Hydrat der gewöhnlichen Phosphorsäure ($3\text{HO}, \text{PO}_5$) stellt wasserhelle, an der Luft rasch zu einer syrupdicken, nicht ätzenden Lösung zerfliessende Krystalle dar. Beim Erhitzen geht es, je nachdem 1 oder 2 Aeq. Wasser ausgetrieben werden, in Pyro- oder Metaphosphorsäurehydrat über. Beim Erhitzen in einer offenen Platinschale verflüchtigt sich das Phosphorsäurehydrat, wenn es rein ist, zwar schwierig, aber vollständig in weissen Dämpfen.

4. Die dreibasisch phosphorsauren Salze mit fixer Basis werden beim Erhitzen nicht zersetzt, sie werden aber, im Falle sie 1 Aeq. basisches Wasser oder Ammon enthalten, in pyro-, im Falle sie 2 Aeq. enthalten, in metaphosphorsaure Salze verwandelt. — Von den dreibasisch phosphorsauren Salzen sind nur die mit alkalischer Base im neutralen Zustande in Wasser löslich. Die Lösungen reagiren alkalisch. Schmelzt man pyro- oder metaphosphorsaure Salze mit kohlensaurem Natron, so enthält die Masse die Phosphorsäure stets im dreibasischen Zustande.

5. *Chlorbaryum* bewirkt in den wässerigen Lösungen der neutralen oder basischen phosphorsauren Alkalien, nicht aber in der Lösung des Hydrates, einen weissen, in Salzsäure und Salpetersäure löslichen, in Chlorammonium schwer löslichen Niederschlag von phosphorsaurem Baryt (2 BaO, HO, PO_5 oder 3 BaO, PO_5)*).

6. *Gypssolution* bringt in neutralen oder alkalischen Lösungen, nicht aber in der Lösung des Hydrates, einen weissen Niederschlag von phosphorsaurem Kalk (2 CaO, HO, PO_5 oder 3 CaO, PO_5) hervor, der von Säuren, selbst von Essigsäure, leicht gelöst wird. Auch Salmiak löst ihn auf.

7. *Schwefelsaure Magnesia* bewirkt in concentrirten Lösungen neutraler phosphorsaurer Alkalien, oft erst nach längerer Zeit, einen weissen Niederschlag von phosphorsaurer Magnesia ($2 \text{ MgO, HO, PO}_5 + 14 \text{ aq.}$); kocht man, so entsteht sofort ein Niederschlag von basischem Salz ($3 \text{ MgO, PO}_5 + 5 \text{ aq.}$). Letzterer bildet sich auch bei Zusatz von schwefelsaurer Magnesia zu der Lösung eines basisch phosphorsauren Alkalis. — Setzt man aber zu der Lösung der freien oder an ein Alkali gebundenen Phosphorsäure *schwefelsaure Magnesia*, welcher man so viel Salmiak zugesetzt hat, dass die Lösung durch Ammon klar bleibt, dann Ammon im Ueberschuss, so bildet sich auch bei sehr bedeutender Verdünnung ein weisser, krystallinischer, leicht zu Boden sinkender Niederschlag von basisch phosphorsaurer Ammon-Magnesia ($2 \text{ MgO, NH}_4\text{O, PO}_5 + 12 \text{ aq.}$), der in Ammon nicht, in Chlorammonium nur höchst wenig löslich ist, von Säuren aber, selbst von Essigsäure, leicht aufgenommen wird. Der Niederschlag wird öfters erst nach einiger Zeit sichtbar, Umrühren begünstigt seine Abscheidung (siehe oben §. 98, 8). Die Reaction ist nur dann entscheidend, wenn Arsensäure nicht zugegen ist (§. 133, 9).

8. *Salpetersaures Silberoxyd* fällt aus den Lösungen der neutralen und basischen phosphorsauren Alkalien phosphorsaures Silberoxyd (3 AgO, PO_5) als hellgelben, in Salpetersäure und in Ammon leicht löslichen Niederschlag. War in der Lösung ein basisch phosphorsaures Salz enthalten, so reagirt die Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag suspen-

*) Ein Niederschlag von ersterer Zusammensetzung entsteht, wenn die Lösung ein phosphorsaures Alkali mit 2 Aeq., ein Niederschlag von letzterer, wenn sie eins mit 3 Aeq. fixer Basis oder Ammon enthält.

dirt ist, neutral; war ein neutrales Salz aufgelöst, so reagirt sie sauer, weil die Salpetersäure für die 3 Aeq. Silberoxyd, welche sie an die Phosphorsäure abgibt, nur 2 Aeq. Alkali und 1 Aeq. Wasser (welches letztere ihre sauren Eigenschaften nicht aufhebt) erhält.

9. Fügt man zu einer Phosphorsäure enthaltenden Lösung, welche Salz- oder Salpetersäure in möglichst geringem Ueberschuss enthält, essigsaures Natron in ziemlicher Menge, dann einen Tropfen *Eisenchlorid*, so entsteht ein gelblich-weisser, flockig-gelatinöser Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd ($\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{PO}_5 + 4 \text{ aq.}$). — Ueberschuss von Eisenchlorid ist zu vermeiden, weil dadurch essigsaures Eisenoxyd (roth von Farbe) entsteht, in welchem der Niederschlag nicht unlöslich ist. — Diese Reaction ist wichtig, um in phosphorsauren alkalischen Erden die Phosphorsäure zu entdecken, aber nur dann entscheidend, wenn Arsensäure nicht zugegen ist, denn diese verhält sich ganz ähnlich. Soll die Phosphorsäure als phosphorsaures Eisenoxyd völlig abgeschieden werden, so fügt man so viel Eisenchlorid zu, dass die Lösung röthlich wird, kocht (wodurch alles Eisenoxyd, theils als phosphorsaures, theils als basisch essigsaures ausgefällt wird) und filtrirt heiss ab. Im Filtrat hat man nunmehr die alkalischen Erden als Chlormetalle. Soll mit Hilfe dieser Reaction die Phosphorsäure neben viel Eisenoxyd erkannt werden, so kocht man die salzsaure Lösung mit schwefligsaurem Natron bis zur Entfärbung (Reduction des Chlorids zu Chlorür), setzt kohlensaures Natron zu, bis die Flüssigkeit fast neutral ist, sodann essigsaures Natron, endlich 1 Tropfen Eisenchlorid. (Der Grund dieses Verfahrens liegt darin, dass essigsaures Eisenoxydul das phosphorsaure Eisenoxyd nicht löst.)

10. Bringt man in ein Proberöhrchen einige Cubikcentimeter der Auflösung von molybdänsaurem Ammon in Salpetersäure (§. 52) und fügt etwas einer Phosphorsäure in neutraler oder saurer Lösung enthaltenden Flüssigkeit zu, so entsteht, wenn die Menge der Phosphorsäure nur irgend von Belang ist, sofort oder nach ganz kurzer Zeit schon in der Kälte ein feinpulvriger hellgelber Niederschlag, welcher sich bald auf dem Boden und an den Wänden absetzt. Bei ausserordentlich geringen Phosphorsäuremengen, z. B. 0,00002 Grm., muss man der Reaction einige Stunden Zeit gönnen, auch ein wenig, aber nicht über 40°C. , erwärmen. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit erscheint, wenn sonstige färbende Substanzen nicht zugegen sind, farblos. Nie setze man mehr von der auf Phosphorsäure zu prüfenden Lösung zu als höchstens ein dem der Molybdänlösung gleiches Volumen, und nie betrachte man eine blosse Gelbfärbung der Flüssigkeit als Reaction auf Phosphorsäure.

Der erwähnte gelbe Niederschlag enthält Molybdänsäure, Ammon, Wasser und ein wenig (3 Procent) Phosphorsäure. Da er nur bei Gegenwart von überschüssiger Molybdänsäure in verdünnten Säuren unlöslich ist, so kann er bei Zusatz von überschüssiger Phosphorsäure gar nicht entstehen, was wohl zu beachten ist. Salzsäure, wenn sie in grösserer Menge zugegen, beeinträchtigt oder verhindert die Reaction,

ebenso gewisse organische Substanzen, z. B. Weinsteinsäure. — Der Niederschlag lässt sich — nach dem Absitzen — auch in dunkelgefärbten Flüssigkeiten gut erkennen. — Wäscht man ihn mit der zum Fällenden Molybdänlösung aus, löst ihn in Ammon und fügt eine Mischung von schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und Ammon zu, so erhält man phosphorsaure Ammonmagnesia.

Operirt man auf die oben angegebene Weise, so kann die Phosphorsäure nicht wohl mit irgend einer anderen Säure verwechselt werden, denn Arsensäure gibt mit der gedachten Molybdänlösung in der Kälte keinen Niederschlag, wohl aber beim Erwärmen und namentlich beim Kochen (die über demselben stehende Flüssigkeit erscheint gelb), Kieselsäure aber gibt in der Kälte gar keine Reaction, beim Erhitzen eine starke Gelbfärbung, aber keinen Niederschlag.

11. Schmelzt man eine fein zerriebene, Phosphorsäure (oder auch ein Phosphormetall) enthaltende Substanz mit 5 Thln. eines aus 3 Thln. kohlen saurem Natron, 1 Thl. Salpeter und 1 Thl. Kieselsäure bestehenden Flusses im Platinlöffel oder Tiegel zusammen, nachdem man die Substanzen zuvor innig gemischt hat, kocht mit Wasser aus, giesst die Lösung ab, setzt kohlen saures Ammon zu, kocht wieder und filtrirt hierdurch gefällte Kieselsäure ab, so hat man nunmehr phosphorsaures Alkali in Lösung und kann in derselben die Phosphorsäure nach 7. 8. 9. oder 10. nachweisen.

12. Eiweiss wird weder durch die Lösung des dreibasischen Phosphorsäurehydrates noch durch die mit Essigsäure versetzte Lösung der dreibasisch phosphorsäuren Salze gefällt.

§. 143.

A n h a n g.

α. Zweibasische Phosphorsäure. Die Lösung des Hydrates $2\text{HO}, \text{PO}_5$ geht beim Kochen in die des Hydrates $3\text{HO}, \text{PO}_5$ über. Die Lösungen der Salze lassen sich erhitzen, ohne Zersetzung zu erleiden, kocht man sie aber mit starken Säuren, so geht die Phosphorsäure in den dreibasischen Zustand über. Schmelzt man die Salze mit überschüssigem kohlen saurem Natron, so erhält man dreibasisch phosphorsaures Salz. — Von den neutralen pyrophosphorsäuren Salzen sind nur die mit alkalischer Basis in Wasser löslich; die sauren Salze (z. B. $\text{NaO}, \text{HO}, \text{PO}_5$) gehen beim Glühen in metaphosphorsaure Salze (NaO, PO_5) über. — *Chlorbaryum* fällt die freie Säure nicht, aus den Salzlösungen weissen, in Salzsäure löslichen pyrophosphorsäuren Baryt ($2\text{BaO}, \text{PO}_5$). — *Salpetersaures Silberoxyd* fällt aus der Lösung des Hydrates, namentlich bei Zusatz eines Alkalis, pyrophosphorsaures Silberoxyd ($2\text{AgO}, \text{PO}_5$) als weissen, erdigen, in Salpetersäure und Ammon löslichen Niederschlag. — *Schwefelsaure Magnesia* fällt pyrophosphorsaure Magnesia ($2\text{MgO}, \text{PO}_5$). Der Niederschlag löst sich im Ueberschuss des phosphorsäuren Salzes wie in dem der schwefelsäuren Magnesia. Ammon fällt ihn nicht aus diesen Lösungen. Beim Kochen derselben scheidet er sich aus. — Fügt man zu einer nicht zu verdünnten Lösung eines pyrophosphorsäuren Alkalis eine concentrirte Lösung von *Chlorluteokobaltiak* (Kobaltihexaminchlorid), so erhält man sofort einen blass röthlichgelben, aus glänzenden Krystallflittern bestehenden Niederschlag. (Unterschied von drei- wie von einbasischer Phosphorsäure, C. D. Braun). *Eiweiss*

wird weder durch die Lösung des Hydrates noch durch die der mit Essigsäure versetzten Salze gefällt. — *Molybdänsäures Ammon*, unter Zusatz von Salpetersäure, fällt nicht.

*Amorph. phosph.
glänzend*

β. Einbasische Phosphorsäure. Man kennt bis jetzt fünf Arten einbasisch phosphorsaurer Salze und hat auch die denselben entsprechenden Hydrate grösserentheils dargestellt. Die einzelnen unterscheidenden Reactionen lasse ich hier unerwähnt und bemerke nur, dass sich die einbasischen Phosphorsäuren von der zwei- und dreibasischen Phosphorsäure dadurch unterscheiden, dass die Lösungen der Hydrate *Einweiss* geradezu, die Lösungen der Salze aber nach Zusatz von Essigsäure fallen. — Diejenigen Hydrate und Salze, welche durch *salpetersaures Silberoxyd* gefällt werden, erzeugen damit einen weissen Niederschlag. — Durch *schwefelsaure Magnesia*, Chlorammonium und Ammon entsteht entweder kein oder ein in Chlorammonium löslicher Niederschlag. — Alle einbasisch phosphorsaurer Salze liefern, mit überschüssigem kohlsaurem Natron geschmolzen, dreibasisch phosphorsaures Natron.

§. 144.

b. Borsäure (BO_3).

1. Die Borsäure stellt, wasserfrei, ein farbloses, in Rothglühhitze schmelzbares, feuerbeständiges Glas, — als Hydrat (HO, BO_3) eine poröse, weisse Masse, — krystallisirt ($\text{HO}, \text{BO}_3 + 2 \text{ aq.}$) schuppenartige Blättchen dar. Sie löst sich in Wasser und Weingeist. Verdampft man die Lösungen, so verflüchtigt sich mit den Wasser- oder Weingeistdämpfen viel Borsäure. Die Lösungen röthen Lackmus, färben Curcupapier schwach — beim Eintrocknen stark — bräunlichroth. Die borsaurer Salze werden beim Glühen nicht zersetzt; in Wasser leicht löslich sind nur die mit alkalischer Basis. Die Lösungen der borsaurer Alkalien sind farblos und zeigen alle, selbst die der sauren Salze, alkalische Reaction.

2. *Chlorbaryum* gibt in nicht zu verdünnten Lösungen borsaurer Alkalien einen weissen, in Säuren und Ammonsalzen löslichen Niederschlag von borsaurom Baryt, dessen Formel bei Fällung neutraler borsaurer Salze $3 \text{ BaO}, \text{BO}_3 + \text{aq.}$, bei Fällung saurer borsaurer Salze $3 \text{ BaO}, 5 \text{ BO}_3 + 6 \text{ aq.}$ ist (H. Rose).

3. *Salpetersaures Silberoxyd*, mit concentrirten Lösungen neutraler borsaurer Alkalien vermischt, liefert einen weissen, von freiem Silberoxyd etwas gelblichen Niederschlag ($\text{AgO}, \text{BO}_3 + \text{HO}$), während es aus concentrirten Lösungen saurer borsaurer Alkalien $3 \text{ AgO}, 4 \text{ BO}_3$ als weissen Niederschlag fällt. — Verdünnte Lösungen borsaurer Alkalien geben mit salpetersaurom Silberoxyd einen rothbraunen Niederschlag von Silberoxyd (H. Rose). Alle diese Niederschläge lösen sich in Salpetersäure und in Ammon.

4. Setzt man zu sehr concentrirten, warm bereiteten Lösungen borsaurer Alkalien verdünnte *Schwefelsäure* oder *Salzsäure*, so scheidet sich beim Erkalten die Borsäure in glänzenden Krystallblättchen aus.

5. Uebergiesst man freie Borsäure oder borsaurer Salze mit *Alkohol* und setzt im letzteren Falle concentrirte Schwefelsäure zu, um die Borsäure frei zu machen, so erscheint die Flamme des angezündeten Alko-

hols, besonders beim Umrühren, durch die mit dem Alkohol verdampfende, in der Flamme glühende Borsäure sehr deutlich gelbgrün gefärbt. Am empfindlichsten wird die Reaction, wenn man das Schälchen, welches die Mischung enthält, erwärmt, den Alkohol anzündet, kurze Zeit brennen lässt, ausbläst und wieder anzündet. Beim ersten Aufflackern der Flamme erscheinen alsdann ihre Ränder grün, auch wenn die Menge der Borsäure so gering ist, dass sich auf die gewöhnliche Weise keine Färbung der Flamme bemerken lässt. — Es ist concentrirte Schwefelsäure und nicht zu wenig zu nehmen. Da Kupfersalze die Weingeistflamme auch grün färben, so muss etwa vorhandenes Kupfer erst durch Schwefelwasserstoff entfernt werden. Auch durch die Gegenwart von Chlormetallen können Täuschungen eintreten, da das dann entstehende Chloräthyl die Flamme blaugrün säumt.

6. Versetzt man Borsäurelösung oder die Auflösung eines borsäuren Salzes mit alkalischer oder alkalisch-erdiger Basis mit Salzsäure, bis sie schwach, aber deutlich, sauer reagirt, taucht ein *Curcumapapierstreifchen* halb ein und trocknet es (auf einem Uhrglase) bei 100°C. , so erscheint die eingetauchte Hälfte eigenthümlich roth (H. Rose).

Diese Reaction ist sehr empfindlich. Man hüte sich, die charakteristische rothe Färbung nicht mit der schwärzlich-braunen zu verwechseln, welche Curcumapapier annimmt, welches man mit ziemlich concentrirter Salzsäure befeuchtet und dann trocknet, oder mit der bräunlich-rothen, welche Eisenchlorid, oder eine salzsaure Lösung von molybdänsaurem Ammon oder von Zirkonerde dem Curcumapapier schon so, mehr noch beim Trocknen ertheilen. — Befeuchtet man durch Borsäure roth gefärbtes Curcumapapier mit der Lösung eines reinen oder kohlen-sauren Alkalis, so geht die Farbe in Blauschwarz oder Grünschwarz über; etwas Salzsäure stellt jedoch die bräunlich-rothe Farbe sofort wieder her (A. Vogel, H. Ludwig).

7. Mengt man eine borsäurehaltige Substanz im fein gepulverten Zustande unter Zusatz von einem Tropfen Wasser mit 3 Thln. eines Flusses, der aus $4\frac{1}{2}$ Thln. doppelt-schwefelsaurem Kali und 1 Thl. fein gepulvertem, borsäurefreiem Flussspath besteht, und bringt den Teig am Ohr eines Platindrahtes in den äusseren Mantel der Bunsen'schen Gasflamme oder an die Spitze der inneren Löthrohrflamme, so entweicht Fluorbor, welches die Flamme — aber nur einige Augenblicke — grün färbt. Bei leicht zersetzbaren Verbindungen lässt sich die Reaction schon dadurch hervorrufen, dass man die Probe mit Kieselfluorwasserstoffsäure befeuchtet und in die Flamme bringt.

8. Schmelzt man Borsäure oder borsäure Salze am Ohr eines Platindrahtes mit kohlen-saurem Natron zusammen, erhitzt die Perle in der Flamme des Spectralapparates, so erkennt man — selbst bei sehr geringen Borsäuremengen — ein aus vier kräftigen, gleich breiten und in gleichen Abständen befindlichen hellen Linien gebildetes Spectrum. B_1 ist gelbgrün, glänzend (fällt mit B_{γ} zusammen), B_2 ist lichtgrün, glän-

zend (Coincidenz mit Baß), B₃ ist schwach blaugrün (fällt fast mit der blauen Baryumlinie zusammen), B₄ ist sehr schwach, blau, SrO nicht ganz reichend (Simmler).

§. 145.

c. Oxalsäure ($C_4O_6 = \bar{O}$).

1. Das Oxalsäurehydrat ($2HO, C_4O_6$) ist ein weisses Pulver, die krystallisirte Oxalsäure ($2HO, C_4O_6 + 4aq.$) bildet farblose rhombische Säulen. Beide Verbindungen lösen sich leicht in Wasser und Weingeist. In offenen Gefässen rasch erhitzt, wird das Hydrat zum Theil zersetzt, zum Theil verflüchtigt es sich unzerlegt. Die Dämpfe reizen heftig zum Husten. Erhitzt man das Hydrat in einer Proberöhre, so sublimirt es zum Theil unzersetzt.

2. Die oxalsauren Salze werden sämmtlich beim Glühen zersetzt, indem die Säure in Kohlensäure und Kohlenoxyd zerfällt. Die mit alkalischer Basis, sowie oxalsaurer Baryt, Strontian und Kalk, verwandeln sich dabei (wenn sie rein sind und langsam erhitzt werden, fast ohne Abscheidung von Kohle) in kohlensaure Salze; oxalsäure Magnesia geht schon bei sehr gelindem Glühen in reine Magnesia über; die Salze mit metallischer Basis lassen, je nach der Reducirbarkeit des Metalloxyds, reines Metall oder Oxyd zurück. Von den Salzen der Oxalsäure sind die alkalischen, auch einige mit metallischer Basis, in Wasser löslich.

3. *Chlorbaryum* bewirkt in den neutralen Lösungen oxalsaurer Alkalien einen weissen Niederschlag von oxalsaurem Baryt ($2BaO, C_4O_6 + 2aq.$). Derselbe löst sich ganz wenig in Wasser, leichter in Chlorammonium, Essigsäure oder Oxalsäure enthaltendem Wasser, leicht in Salpetersäure und Salzsäure; Ammon fällt ihn aus letzteren Lösungen unverändert.

4. *Salpetersaures Silberoxyd* bewirkt in den wässerigen Lösungen der Oxalsäure und der oxalsauren Alkalien einen weissen Niederschlag von oxalsaurem Silberoxyd ($2AgO, C_4O_6$). Derselbe ist in Wasser nur höchst wenig, in verdünnter Salpetersäure schwer, in concentrirter heisser Salpetersäure sowie in Ammon leicht löslich.

5. *Kalkwasser* und alle löslichen *Kalksalze*, also auch *Gypslösung*, erzeugen in den wässerigen Lösungen der Oxalsäure und der oxalsauren Alkalien, auch wenn dieselben in hohem Grade verdünnt sind, weisse, feinpulvrige Niederschläge von oxalsaurem Kalk ($2CaO, C_4O_6 + 2aq.$ und zuweilen $2CaO, C_4O_6 + 6aq.$), die in Wasser so gut wie gar nicht, in Essigsäure und Oxalsäure fast nicht, in Salzsäure und Salpetersäure leicht löslich sind. Ammonsalze verhindern ihre Entstehung in keiner Weise. Zusatz von Ammon begünstigt die Fällung der freien Oxalsäure durch Kalksalze bedeutend. In sehr verdünnten Lösungen entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit.

6. Wird Oxalsäurehydrat oder ein oxalsaures Salz in trockenem Zustande mit überschüssiger *concentrirter Schwefelsäure* erwärmt, so ent-

zieht diese der Oxalsäure das zu ihrem Bestehen nothwendige Wasser oder Metalloxyd, die Oxalsäure zerfällt in Kohlensäure und Kohlenoxyd, welche Gase unter Aufbrausen entweichen ($C_4O_6 = 2CO + 2CO_2$). War der Versuch nicht in zu kleinem Maassstabe angestellt worden, so lässt sich das entweichende Kohlenoxydgas anzünden; es brennt mit blauer Flamme. Färbt sich die Schwefelsäure bei dieser Reaction dunkel, so enthielt die Oxalsäure eine organische Substanz beigemengt.

7. Vermischt man Oxalsäure oder ein oxalsaures Salz mit etwas feingepulvertem *Braunstein* (der frei von kohlensauren Verbindungen sein muss), fügt ein wenig Wasser und ein paar Tropfen Schwefelsäure zu, so entsteht ein lebhaftes Aufbrausen durch entweichende Kohlensäure: $[2MnO_2 + C_4O_6 + 2SO_3 = 2(MnO, SO_3) + 4CO_2]$.

8. Kocht man oxalsäure alkalische Erden mit einer concentrirten Lösung von *kohlensaurem Natron* und filtrirt, so hat man im Filtrat die Oxalsäure in Verbindung mit Natron, im Niederschlag die Basis als kohlensaures Salz. Bei oxalsauren Salzen, welche Oxyde schwerer Metalle als Basis enthalten, kann man nicht immer sicher sein, bei Anwendung dieses Verfahrens vollständig zum Ziel zu gelangen, da sich manche unter Doppelsalzbildung theilweise in der alkalischen Flüssigkeit lösen, z. B. das oxalsäure Nickeloxydul. Solche Metalle sind daher als Schwefelmetalle abzuscheiden.

§. 146.

d. Fluorwasserstoffsäure (HFl).

1. Die wasserfreie Fluorwasserstoffsäure ist ein farbloses, an der Luft rauchendes, ätzendes Gas, welches von Wasser leicht absorbirt wird. Die wässrige Fluorwasserstoffsäure unterscheidet sich von allen übrigen Säuren durch ihre Fähigkeit, Kieselsäure, sowie die in Salzsäure unlöslichen kiesel-sauren Salze aufzulösen. Bei der Auflösung entsteht Kieselfluorwasserstoff, während gleichzeitig Wasser gebildet wird ($SiO_2 + 3HFl = SiFl_2, HFl + 2HO$). In ähnlicher Art setzt sich die Fluorwasserstoffsäure mit Metalloxyden um, es entstehen Fluormetalle und Wasser.

2. Von den Fluormetallen sind die, welche ein Alkalimetall enthalten, in Wasser löslich, die Lösungen reagiren alkalisch; die den alkalischen Erden entsprechenden lösen sich nicht oder sehr schwierig in Wasser. Fluoraluminium ist leicht löslich. Von den den Oxyden der schweren Metalle entsprechenden Fluoriden sind die meisten in Wasser sehr schwer löslich, z. B. Kupferfluorid, Fluorblei, Fluorzink; viele andere lösen sich in Wasser ohne Schwierigkeit, als Eisenfluorid, Zinnfluorür, Quecksilberfluorid u. a. m. — Von den in Wasser unlöslichen oder schwer löslichen Verbindungen sind manche in freier Flusssäure löslich, andere nicht. — Beim Glühen im Tiegel erleiden die meisten Fluormetalle keine Zersetzung.

3. *Chlorbaryum* fällt die wässrige Lösung der Fluorwasserstoffsäure, weit vollständiger jedoch die der alkalischen Fluormetalle. Der voluminöse weisse Niederschlag von Fluorbaryum ($BaFl$) löst sich so gut wie nicht in Wasser, wohl aber in grösseren Mengen von Salzsäure oder Salpetersäure, Ammon fällt ihn aus diesen Lösungen — in Folge der lösenden Wirkung der neutralen Ammonsalze — nicht oder nur sehr unvollständig wieder aus.

4. Setzt man der wässerigen Auflösung der Fluorwasserstoffsäure oder eines Fluormetalls *Chlorcalcium* zu, so erhält man Fluorcalcium ($CaFl$) in Gestalt eines gelatinösen Niederschlages, der so durchscheinend ist, dass man von Anfang oft glaubt, die Flüssigkeit sei klar geblieben. Zusatz von Ammon trägt zur vollkommenen Abscheidung des Niederschlages bei. Derselbe ist in Wasser so gut wie nicht, in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure in der Kälte wenig löslich, beim Kochen mit Salzsäure löst sich mehr. In dieser Lösung bringt Ammon keinen oder nur einen geringen Niederschlag hervor, weil das entstandene Ammonsalz ihn gelöst erhält. In freier Fluorwasserstoffsäure ist das Fluorcalcium kaum löslicher, als in Wasser; in alkalischen Flüssigkeiten ist es unlöslich.

5. Uebergiesst man ein fein zerriebenes Fluormetall, gleichgültig ob es löslich oder unlöslich ist, in einem Platintiegel mit soviel *concentrirter Schwefelsäure*, dass ein dünner Brei entsteht (nicht mit mehr), bedeckt den Tiegel mit einem Uhrglase von hartem Glas, dessen erhabene Seite mit einem Wachsüberzuge versehen ist, in den man mit einer feinen Holzspitze einen Schriftzug eingezeichnet hat, füllt die Höhlung des Uhrglases mit Wasser und stellt den Tiegel auf eine warme Platte, so erscheinen die Zeichnungen nach einer halben oder ganzen Stunde mehr oder weniger geätzt, was man nach Entfernung des Wachses deutlich wahrnimmt. — (Um den Wachsüberzug herzustellen, erhitzt man das Uhrglas vorsichtig, legt ein Stückchen Wachs darauf und streicht das Geschmolzene gleichmässig darauf herum; um ihn zu entfernen, erhitzt man wieder gelinde und wischt mit einem Tuche ab.) War die Menge der durch die Schwefelsäure entbundenen Flusssäure sehr gering, so sieht man oft, wenn das Wachs entfernt ist, die Zeichnung nicht mehr, haucht man jedoch alsdann das Glas an, so werden dadurch, in Folge einer ungleichen Fähigkeit der geätzten und der nicht angegriffenen Stellen das Wasser zu verdichten, die Zeichnungen wieder sichtbar. Da aber solche Hauchbilder auch andere Ursachen der Entstehung haben können, so kann man daraus, dass sie nicht erhalten werden, zwar auf die Abwesenheit, nicht aber mit gleicher Gewissheit aus ihrem Erscheinen auf die Anwesenheit des Fluors schliessen. Jedenfalls darf man sie nur dann gelten lassen, wenn man sie wieder hervorrufen kann, nachdem das Uhrglas gehörig mit Wasser abgespült, abgetrocknet und abgewischt ist*).

*) Die Angaben von J. Nicklès, dass man mit jeder Schwefelsäure, überhaupt mit allen zur Entwicklung des Fluorwasserstoffs geeigneten Säuren, Aetzungen auf

Die in 5. angegebene Reaction gelingt nicht, wenn zu viel Kieselsäure vorhanden ist, oder wenn die Substanz durch Schwefelsäure nicht zersetzt wird. In diesen Fällen wendet man, je nach Umständen, eine der beiden folgenden Methoden an.

6. Hat man eine durch Schwefelsäure zerlegbare Fluorverbindung, gemengt mit viel Kieselsäure, so lässt sich darin das Fluor entdecken, wenn man das Gemenge in einem Proberöhrchen mit *concentrirter Schwefelsäure* erwärmt. Es entweicht nämlich in dem Falle Kieselfluorgas, welches an feuchter Luft starke, weisse Nebel bildet. Leitet man das Gas mittelst einer innen befeuchteten Schenkelröhre in Wasser, so wird zunächst die Röhre durch ausgeschiedene Kieselsäure trübe, bei grösseren Mengen scheidet sich auch in dem Wasser Kieselsäurehydrat aus, während die Flüssigkeit durch Kieselfluorwasserstoffsäure sauer wird. — Um kleinere Fluormengen auf diesem Wege nachzuweisen, erhitzt man die Substanz mit concentrirter Schwefelsäure in einem Kolben mit doppelt durchbohrtem, zwei Röhren tragendem Korke. Durch die eine bis auf den Boden reichende Röhre leitet man einen langsamen Strom trockener Luft, aus der anderen kurz unter dem Kork endigenden Röhre lässt man dieselbe austreten, und zwar durch ein U-förmiges etwas Ammon enthaltendes Rohr, dessen anderes Ende mit einem Aspirator verbunden ist. Das mit der Luft entweichende Kieselfluorgas zersetzt sich mit dem Ammon, namentlich wenn man schliesslich etwas erhitzt, es bildet sich Fluorammonium und Kieselsäurehydrat. Man filtrirt, verdampft in einem Platintiegel zur Trockne und prüft den Rückstand nach 5. — Bei schwerer zersetzbaren Substanzen wendet man statt der Schwefelsäure saures schwefelsaures Kali an und erhitzt, unter Zusatz von etwas Marmor (um eine fortdauernde geringe Gasentwicklung herzustellen), andauernd zum Schmelzen.

7. Sollen durch Schwefelsäure nicht zerlegbare Silicate auf einen Gehalt an Fluor geprüft werden, so ist es nothwendig, sie zuvor aufzuschliessen. Es geschieht dies, indem man sie mit 4 Thln. kohlensaurem Natronkali schmelzt. Man weicht alsdann die Masse mit Wasser auf, filtrirt, engt durch Abdampfen ein, lässt erkalten, bringt in ein Plattingefäss, setzt Salzsäure zu bis schwach sauer und lässt stehen, bis die Kohlensäure entwichen ist. Man übersättigt jetzt mit Ammon, erhitzt, filtrirt in eine Flasche, setzt zu der noch heissen Flüssigkeit Chlorcalcium, verschliesst und lässt stehen. Setzt sich nach längerer Zeit ein Niederschlag ab, so sammelt man denselben auf einem Filter, trocknet ihn und prüft ihn nach der in 5. angegebenen Methode (H. Rose).

Glas erhalte, fand ich bei Anwendung von Uhrgläsern aus böhmischem Glase nicht bestätigt; doch ist es vorsichtig, wenn man sich vor Anwendung der Schwefelsäure zunächst davon überzeugt, dass ihre Dämpfe allein das Glas nicht ätzen. Etwaigen Fluorwasserstoffgehalt concentrirter Schwefelsäure beseitigt man leicht, wenn man dieselbe mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und dann in einer Platinschale bis zur früheren Concentration verdampft.

Fresenius, qualitative Analyse.

8. Auch mittelst des *Löthrohres* lassen sich geringe Mengen von Fluormetallen in Mineralien, Schlacken etc. leicht entdecken. Man schiebt zu dem Ende einen kleinen Canal von dünnem Platinblech so in eine Glasröhre, wie es Fig. 34 zeigt, legt in diesen die fein zerriebene

Fig. 34.



Substanz, gemengt mit gepulvertem auf Kohle geschmolzenem Phosphorsalz, und richtet die Löthrohrflamme so, dass die Verbrennungsproducte in die Röhre streichen. Fluormetalle

liefern hierbei Fluorwasserstoffgas, an seinem stechenden Geruch, dem (erst nach dem Reinigen und Trocknen zu erkennenden) Mattwerden der Glasröhre, sowie daran kenntlich, dass ein mit der ausströmenden sauren Luft in Berührung kommendes feuchtes Fernambukpapier*) gelb wird (Berzelius, Smithson). — Bei Fluormetalle enthaltenden Silicaten tritt Kieselfluorgas auf, welches ein in die Röhre eingeschobenes feuchtes Fernambukpapier ebenfalls gelb färbt und eine Ablagerung von Kieselsäure in der Röhre veranlasst. Nach dem Auswaschen und Trocknen der Röhre erscheint dieselbe hier und da matt. — Wasserhaltige Mineralien mit geringem Gehalte an Fluormetallen bewirken in der Regel, in einer am einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre ohne Zusatz erhitzt, schon Gelbfärbung eines in die Röhre eingeschobenen feuchten Fernambukpapiers (Berzelius).

§. 147.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Die Barytverbindungen der Säuren der dritten Abtheilung werden von Salzsäure scheinbar ohne Zersetzung gelöst, Alkalien scheiden sie daher, indem sie die Salzsäure neutralisiren, unverändert wieder ab. Ein gleiches Verhalten zeigen die Barytverbindungen der Säuren der ersten Abtheilung der ersten Gruppe, welche daher, wenn sie zugegen sind, entfernt werden müssen, bevor man aus einer solchen Wiederausscheidung eines Barytsalzes einen Schluss auf die Anwesenheit der Phosphorsäure, Borsäure, Oxalsäure oder Flusssäure machen kann. Aber auch abgesehen davon, ist auf diese Reaction nicht einmal zur Erkennung der genannten Säuren, noch weit weniger aber zu ihrer Abscheidung von anderen Säuren, ein grosser Werth zu legen, da die in Rede stehenden Barytsalze, besonders der borsäure Baryt und das Fluorbaryum, aus ihren Lösungen in Salzsäure durch Ammon nicht wieder präcipitirt werden, wenn die Menge der vorhandenen freien Säure irgend bedeutend war, oder wenn überhaupt ein Ammonsalz in einiger Menge zugegen ist. — Die Borsäure

*) Durch Tränken feinen Druckpapiers mit einer Abkochung von Fernambukholz zu bereiten.

ist durch die Färbung, welche sie der Alkoholflamme mittheilt, sowie durch ihre Einwirkung auf Curcumapapier sehr gut charakterisirt. Letztere Reaction eignet sich namentlich auch zur Nachweisung sehr geringer Spuren. Sind Oxyde schwerer Metalle zugegen, so entfernt man diese zweckmässig erst durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium. Soll eine verdünnte Borsäurelösung concentrirt werden, so muss man die Säure zuvor an ein Alkali binden, widrigenfalls sich ein grosser Theil derselben mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Die Beobachtung des Spectrums lässt ebenfalls kleine Borsäuremengen leicht und sicher entdecken. — Die Auffindung der Phosphorsäure in Verbindungen, welche sich in Wasser lösen, ist nicht schwierig, die Reaction mit schwefelsaurer Magnesia etc. bietet hierzu das geeignetste Mittel. Die Entdeckung in Wasser unlöslichen Verbindungen dagegen gelingt mit Magnesialösung nicht. — Zur Erkennung der Phosphorsäure in alkalisch erdigen Salzen und namentlich zur Abscheidung der Phosphorsäure von den alkalischen Erden empfiehlt sich das Eisenchlorid (§. 142. 9.), zur Entdeckung der Phosphorsäure bei Gegenwart von Thonerde und Eisenoxyd aber eignet sich besonders die salpetersaure Lösung des molybdänsauren Ammons. Beide Reactionen erfordern strenges Einhalten der oben gegebenen Vorschriften, was ich hier nochmals hervorheben will. Ist Phosphorsäure in Verbindung mit Metalloxyden der 4., 5. oder 6. Gruppe, so kann man dieselbe ausser nach der §. 142. 11.; angegebenen Methode einfach auch dadurch isoliren oder an Ammon binden, dass man die Basen mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium ausfällt.

Die Oxalsäure lässt sich durch Gypslösung stets leicht erkennen, wenn man wässrige Lösungen oxalsaurer Alkalien hat. Der entstehende feinpulvrige, in Essigsäure unlösliche Niederschlag lässt kaum einen Zweifel zu, indem nur die ganz selten vorkommende Traubensäure dieselbe Reaction gibt. In etwaigem Zweifelsfalle lässt sich der oxalsäure Kalk durch blosses gelindes Glühen bei Luftabschluss schon leicht von dem traubensauren unterscheiden, welcher unter beträchtlicher Kohleabscheidung zerlegt wird; auch löst sich dieser in kalter Natron- oder Kalilauge, jener nicht. Auch bietet das Verhalten der oxalsäuren Salze zu Schwefelsäure oder zu Braunstein und Schwefelsäure genügende Mittel zur bestätigenden Prüfung. — In unlöslichen Salzen findet man die Oxalsäure am sichersten, wenn man dieselben durch Kochen mit kohlen-saurer Natronlösung, beziehungsweise durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium (§. 145. 8.), zersetzt. — Schliesslich will ich erwähnen, dass es lösliche oxalsäure Salze gibt, welche durch Kalksalze nicht gefällt werden, namentlich das oxalsäure Chromoxyd und das oxalsäure Eisenoxyd. Es beruht dies darauf, dass diese Salze mit oxalsaurem Kalk lösliche Doppelsalze bilden. — Die Flusssäure ist in durch Schwefelsäure zersetzbaren Salzen leicht zu entdecken, nur muss man ins Auge fassen, dass eine zu grosse Menge Schwefelsäure der leichten Entwicklung des Fluorwasserstoffgases entgegenwirkt und somit die Empfindlich-

keit der Reaction schwächt, sowie dass eine deutliche Aetzung in Glas nicht erfolgen kann, wenn sich statt Fluorwasserstoff bloss Fluorkieselgas entwickelt; daher muss bei kieselssäurereichen Verbindungen neben der in §. 146. 5. genannten Reaction stets auch die in 6. angegebene angestellt werden, wenn man sicher gehen will. — In Silicaten, welche durch Schwefelsäure nicht zerlegt werden, wird Fluor häufig deshalb übersehen, weil man unterlässt, sie nach der in 7. angegebenen Methode sorgfältig zu prüfen.

§. 148.

Phosphorige Säure (P O_3). Wasserfrei weisses Pulver, sublimirbar, an der Luft erhitzt, verbrennend, — in Verbindung mit wenig Wasser dickliche Flüssigkeit, bei längerem Stehen krystallisirend, beim Erhitzen zerfallend in Phosphorsäurehydrat und nicht selbst entzündliches Phosphorwasserstoffgas. In Wasser leicht löslich. Von den Salzen sind die mit alkalischer Basis in Wasser leicht, alle anderen schwer löslich, die letzteren lösen sich in verdünnten Säuren. Alle zerfallen beim Glühen, phosphorsaure Salze bleiben zurück, Wasserstoff oder ein Gemenge von Wasserstoff und Phosphorwasserstoff entweicht. — *Salpetersaures Silberoxyd* bewirkt, namentlich bei Zusatz von Ammon und beim Erwärmen, Ausscheidung von metallischem Silber, *salpetersaures Quecksilberoxydul*, unter gleichen Umständen, Ausscheidung von metallischem Quecksilber; aus überschüssigem *Quecksilberchlorid* fällt phosphorige Säure nach einiger Zeit, rascher beim Erwärmen, *Quecksilberchlorür*, — *Chlorbaryum* und *Chlorcalcium* liefern bei Zusatz von Ammon in nicht zu verdünnten Lösungen weisse, in Essigsäure lösliche Niederschläge, — eine Mischung von *schwefelsaurer Magnesia*, *Salmiak* und *Ammon* fällt nur etwas concentrirtere Lösungen, — *essigsaures Bleioxyd* fällt weisses, in Essigsäure unlösliches phosphorigsaures Bleioxyd. Mit überschüssiger *schwefeliger Säure* zum Sieden erhitzt, bildet sich, unter Abscheidung von Schwefel, Phosphorsäure, — mit *Zink* und *verdünnter Schwefelsäure* zusammengebracht, liefert phosphorige Säure ein Phosphorwasserstoff enthaltendes Wasserstoffgas, welches daher an der Luft raucht, mit smaragdgrüner Flamme brennt und aus salpetersaurer Silberoxydlösung Phosphorsilber fällt.

Vierte Abtheilung

der ersten Gruppe der anorganischen Säuren.

§. 149.

a. Kohlensäure (C O_2).

1. Der Kohlenstoff ist ein fester, geruch- und geschmackloser Körper. Derselbe lässt sich nur in den allerhöchsten Hitzgraden schmelzen und verdampfen (Despretz). Aller Kohlenstoff ist verbrennlich und liefert, bei hinlänglichem Zutritt von Sauerstoff oder von Luft verbrannt, Kohlensäure. Als Diamant erscheint der Kohlenstoff krystallisirt, durchsichtig, wasserhell, äusserst hart, schwer verbrennlich, — als Graphit undurchsichtig, grauschwarz, weich, abfärbend, fettig anzufühlen, schwer verbrennlich, — als durch Zersetzung organischer Materien erhaltene

Kohle schwarz, undurchsichtig, unkrystallinisch, manchmal dicht, glänzend, schwer verbrennlich, manchmal matt, porös, leicht verbrennlich.

2. Die Kohlensäure ist bei gewöhnlicher Temperatur und bei gewöhnlichem Luftdruck ein farbloses Gas, welches weit schwerer als die Luft ist, so dass es aus einem Gefäss in ein anderes ausgegossen werden kann. Die Kohlensäure hat keinen Geruch, schmeckt säuerlich, röthet feuchtes Lackmuspapier; die Röthung verschwindet aber beim Trocknen wieder. Die Kohlensäure wird von Kalilauge leicht absorhirt; sie löst sich in Wasser in ziemlicher Menge.

3. Das kohlensaure Wasser schmeckt säuerlich, prickelnd, röthet vorübergehend Lackmuspapier, färbt Lackmustinctur weinroth, verliert seine Kohlensäure, wenn es in halbgefüllter Flasche mit Luft geschüttelt wird, vollständiger noch beim Erhitzen. Die kohlensauen Salze verlieren zum Theil beim Glühen ihre Kohlensäure. Alle, deren Oxyde ungefärbt erscheinen, sind weiss oder farblos. In Wasser löslich sind im neutralen Zustande nur die mit alkalischer Basis. Ihre Lösungen reagieren sehr stark alkalisch. Als saure kohlensaure Salze lösen sich ausser denen mit alkalischer auch die mit alkalisch erdiger und mehrere mit metallischer Basis.

4. Die kohlensauen Salze werden von allen freien, in Wasser löslichen Säuren, mit Ausnahme der Cyanwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoffsäure, zersetzt, wobei die Kohlensäure als farbloses, geruchloses, Lackmus vorübergehend röthendes Gas unter Aufbrausen entweicht. Man hat dabei, besonders bei der Zersetzung von Salzen mit alkalischer Basis, einen Ueberschuss der Säure anzuwenden, indem beim Zusatze einer geringen Menge Säure, in Folge der Bildung saurer kohlensaurer Salze, oft kein Aufbrausen entsteht. — Körper, die man auf diese Art auf Kohlensäure prüfen will, erhitzt man zuerst mit ein wenig Wasser, damit durch entweichende Luftblasen keine Täuschung stattfinden kann. Ist zu fürchten, dass beim Kochen mit Wasser Kohlensäure entweichen könnte, so nimmt man statt des reinen Wassers Kalkwasser. — Will man sich durch einen directen Versuch überzeugen, dass das entweichende Gas Kohlensäure ist, so taucht man ein Glasstäbchen unten in Barytwasser und schiebt es so ins Proberohr, dass sein unterer Theil der Flüssigkeit nahe kommt. War das Gas Kohlensäure, so trübt sich das am Stabe befindliche Barytwasser, denn

5. Kalk- und Barytwasser geben, wenn sie mit Kohlensäure oder löslichen kohlensauen Salzen zusammenkommen, weisse Niederschläge von neutralem kohlensaurem Kalk (CaO , CO_2) oder Baryt (BaO , CO_2). Bei Prüfung auf freie Kohlensäure hat man stets einen Ueberschuss der Reagentien anzuwenden, da ja die sauren kohlensauen alkalischen Erden in Wasser löslich sind. Die entstandenen von der Flüssigkeit getrennten Niederschläge lösen sich in Säuren unter Aufbrausen; die Lösungen werden, nach vollständiger Austreibung der Kohlensäure durch Aufkochen, von Ammon nicht gefällt. Da Kalkwasser sehr geringe Men-

gen von kohlensaurem Kalk löst, so muss man, um äusserst geringe Spuren von Kohlensäure zu entdecken, sich eines Kalkwassers bedienen, welches durch längeres Digeriren mit kohlensaurem Kalk damit gesättigt ist (Welter, Berthollet).

6. *Chlorcalcium* und *Chlorbaryum* bringen mit neutralen kohlensauren Alkalien sogleich, mit doppelt-kohlensauren (wenn verdünnt) erst beim Kochen Niederschläge von kohlensaurem Kalk oder Baryt hervor. Mit freier Kohlensäure entsteht keine Fällung.

§. 150.

b. Kieselsäure (SiO_2).

1. Die Kieselsäure ist farblos oder weiss, auch in der heissesten Löthrohrflamme unveränderlich und unschmelzbar. In der Knallgasflamme schmilzt sie. Sie kommt krystallinisch und amorph vor. Sie ist in Wasser und Säuren (ausgenommen Fluorwasserstoffsäure, welche die amorphe Kieselsäure leicht, die krystallinische schwieriger löst) unlöslich, während das Kieselsäurehydrat darin, aber nur im Momente der Abscheidung, löslich ist. Die amorphe Kieselsäure und das Kieselsäurehydrat lösen sich in heissen wässerigen Lösungen von reinen und kohlensauren fixen Alkalien, die krystallisirte nicht oder kaum. — Wird diese oder werden jene mit reinen oder kohlensauren Alkalien geschmolzen, so erhält man ein in Wasser lösliches basisch kieselsaures Alkali. Von den kieselsauren Salzen sind nur die mit alkalischer Basis in Wasser löslich.

2. Die Lösungen der kieselsauren Alkalien werden von allen Säuren zersetzt. Fügt man, selbst zu concentrirteren Lösungen, viel Salzsäure auf einmal, so bleibt die abgeschiedene Kieselsäure gelöst, tröpfelt man dagegen die Salzsäure unter Umrühren allmählich zu, so scheidet sie sich grösstentheils als gallertartiges Hydrat aus. Je verdünnter die Flüssigkeiten sind, um so mehr bleibt gelöst, in sehr verdünnten entsteht kein Niederschlag. — Dampft man aber irgend eine mit Salzsäure oder Salpetersäure im Ueberschuss versetzte Lösung eines kieselsauren Alkalis zur Trockne ab, so scheidet sich in dem Maasse, als die Säure entweicht, Kieselsäure ab und bleibt, wenn der Rückstand mit Salzsäure und Wasser behandelt wird, in freiem Zustande (oder als Hydrat, wenn nur bei 100°C . getrocknet wurde) in Gestalt eines unlöslichen weissen Pulvers zurück. Werden die Lösungen kieselsaurer Alkalien mit Salmiak versetzt, so entstehen (wenn die Lösungen nicht allzu verdünnt sind) Fällungen von (alkalihaltigem) Kieselsäurehydrat. Erwärmen begünstigt die Abscheidung.

3. Die in Wasser nicht löslichen kieselsauren Salze werden zum Theil durch Salzsäure oder Salpetersäure zersetzt, zum Theil werden sie von denselben selbst beim Kochen nicht angegriffen. Bei der Zersetzung der ersteren scheidet sich in der Regel der grössere Theil der Kieselsäure als gelatinöses, seltener als pulveriges Hydrat aus. Um dieselbe

ganz abzuschcheiden, verdampft man die salzsaure Lösung sammt dem darin suspendirten Niederschlage von Kieselsäurehydrat zur Trockne, erhitzt ihn unter Umrühren bei einer gleichmässigen, die Siedhitze des Wassers etwas übersteigenden Temperatur, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure, erwärmt mit Wasser und filtrirt die unlöslich bleibende Kieselsäure von der die Basen enthaltenden Flüssigkeit ab. — Von den durch Salzsäure nicht zersetzbaren Silicaten werden manche, z. B. der Kaolin, durch Erhitzen mit einer Mischung von 8 Thln. Schwefelsäurehydrat und 3 Thln. Wasser unter Abscheidung pulverförmiger Kieselsäure vollständig zersetzt, viele andere werden dadurch einigermaassen angegriffen. — Erhitzt man Silicate, welche beim Kochen mit Salzsäure oder Schwefelsäure in offenen Gefässen (bei gewöhnlichem Atmosphärendruck) nicht zerlegt werden, im fein gepulverten Zustande mit den Säuren in zugeschmolzenen starken Glasröhren, im Luft- oder Paraffinbade auf 200 bis 210°C., so werden die meisten vollständig zersetzt.

4. Schmelzt man irgend ein fein zerriebenes Silicat mit 4 Thln. *kohlensauren Natronkalis*, bis keine Kohlensäure mehr entweicht, und kocht die Masse mit Wasser, so löst sich der grösste Theil der Kieselsäure als kieselsaures Alkali auf, während die alkalischen Erden, die reinen Erden (mit Ausnahme der Thonerde und Beryllerde, welche mehr oder weniger vollständig mit in Lösung gehen) und schweren Metalloxyde ungelöst bleiben. — Weicht man die geschmolzene Masse in Wasser auf, setzt, ohne vorher zu filtriren, Salzsäure oder Salpetersäure zu, bis zur stark sauren Reaction, und behandelt die Flüssigkeit nach 3., so bleibt die Kieselsäure ungelöst, während sich die Basen lösen. — Schmelzt man mit 4 Thln. *Barythydrat*, digerirt die Masse mit Wasser unter Zusatz von Salzsäure oder Salpetersäure und behandelt die saure Lösung nach 3., so wird ebenfalls die Kieselsäure abgeschieden. In dem Filtrate können alsdann die Basen, namentlich auch die Alkalien, gefunden werden.

5. Lässt man *Fluorwasserstoffsäure* in concentrirter wässriger Lösung oder als Gas auf Kieselsäure wirken, so entweicht Kieselfluorgas ($\text{SiO}_2 + 2 \text{HFl} = \text{SiFl}_2 + 2 \text{HO}$), verdünnte Säure löst zu Kieselfluorwasserstoffsäure ($\text{SiO}_2 + 3 \text{HFl} = \text{SiFl}_2, \text{HFl} + 2 \text{HO}$). Wirkt Fluorwasserstoff auf kieselsaure Salze, so entstehen Kieselfluormetalle ($\text{CaO}, \text{SiO}_2 + 3 \text{HFl} = \text{SiFl}_2, \text{CaFl} + 3 \text{HO}$), welche beim Erwärmen mit Schwefelsäurehydrat, unter Entbindung von Fluorwasserstoff und Kieselfluorgas, in schwefelsaure Salze übergehen. — Mengt man ein Silicat mit 3 Thln. Fluorammonium oder mit 5 Thln. Flusspathpulver, rührt mit Schwefelsäurehydrat zum Brei an und erhitzt (am besten im Freien), bis keine Dämpfe mehr entweichen, so verflüchtigt sich alle Kieselsäure als Kieselfluorgas. Im Rückstande hat man die vorhandenen Basen als schwefelsaure Salze, bei Anwendung von Flusspath gemengt mit schwefelsaurem Kalk.

[Al_2Fe_2
3 H₂ Fe]

6. Mengt man 1 Thl. fein gepulverte Kieselsäure oder kieselsaures Salz mit etwa 2 Thln. gepulvertem, kieselsäurefreiem Kryolith oder Flussspath, erhitzt das Gemenge mit 4 bis 6 Thln. concentrirter Schwefelsäure in einem Platintiegel mässig (nicht bis zum Spritzen) und hält einen starken Platindraht nahe über die Oberfläche, an dessen rundem, frisch ausgeglühtem Oehr ein Wassertropfen hängt, so überzieht sich dieser in Folge der Zersetzung des entweichenden Kieselfluors bald mit einem weissen Häutchen von Kieselsäurehydrat (Barfoed).

7. Schmelzt man Kieselsäure oder ein kieselsaures Salz mit kohlensaurem Natron am Oehr des Platindrahtes, so entsteht in der schmelzenden Perle ein Aufschäumen durch entweichende Kohlensäure. Die mit reiner Kieselsäure erhaltene Perle ist heiss immer klar, die mit Silicaten erhaltene nur dann, wenn die letzteren reich an Kieselsäure sind (wie z. B. die feldspathartigen Gesteine). Ob die Perle beim Erkalten klar bleibt oder nicht, hängt von dem Verhältniss zwischen Kieselsäure, Natron und sonstigen Basen ab.

8. Schmelzendes Phosphorsalz löst die Kieselsäure fast nicht auf. Schmelzt man daher Kieselsäure oder ein kieselsaures Salz, am besten in kleinen Stückchen oder Splittern, mit Phosphorsalz am Platindraht, so scheidet sich, während sich die Basen lösen, die Kieselsäure aus und schwimmt in der klaren Perle als mehr oder weniger durchscheinende Masse von der Gestalt des angewandten Stückchens, als sogenanntes Kieselskelett, herum.

§. 151.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Die freie Kohlensäure erkennt man leicht durch ihr Verhalten zu Kalkwasser, die kohlensauen Salze aber daran, dass sie, mit Säuren übergossen, geruchloses Gas entwickeln. Manche Carbonate, z. B. Magnesit, werden erst beim Erhitzen durch Säuren zerlegt. Hat man Verbindungen, aus welchen sich gleichzeitig andere Gase entbinden, so prüft man das Gas mit Kalk- oder Barytwasser. — Die Kieselsäure lässt sich in der Regel schon durch ihr und ihrer Salze Verhalten gegen Phosphorsalz leicht erkennen. Sie unterscheidet sich ausserdem in der Form, in welcher sie bei Analysen stets erhalten wird, von allen anderen Körpern dadurch, dass sie sich in Säuren (mit Ausnahme der Fluorwasserstoffsäure) und schmelzendem saurem schwefelsaurem Kali nicht, dagegen in den kochenden Laugen reiner und kohlensaurer Alkalien vollständig löst, und von vielen (namentlich der Titansäure) auch dadurch, dass sie, in einer Platinschale mit Flusssäure (oder Fluorammonium) und Schwefelsäure wiederholt eingedampft, sich vollständig verflüchtigt.

Zweite Gruppe der anorganischen Säuren.

Säuren, welche nicht von Chlorbaryum, wohl aber von salpetersaurem Silberoxyd gefällt werden: Chlorwasserstoff-

säure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Cyanwasserstoffsäure, Ferro- und Ferridecyanwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoffsäure, (salpetrige Säure, unterchlorige Säure, chlorige Säure, unterphosphorige Säure).

Die den genannten Wasserstoffsäuren entsprechenden Silberverbindungen sind sämmtlich in verdünnter Salpetersäure unlöslich. Diese Säuren setzen sich mit Metalloxyden in der Art um, dass Verbindungen der Metalle mit Halogenen, beziehungsweise mit Schwefel, entstehen, während sich gleichzeitig der Sauerstoff des Oxyds mit dem Wasserstoff der Säure zu Wasser vereinigt.

§. 152.

a. Chlorwasserstoffsäure (HCl).

1. Das Chlor ist ein gelbgrünes, Pflanzenfarben (Lackmus-, Indigoblau u. s. w.) zerstörendes, schweres Gas von unangenehmem, erstickendem Geruch und höchst nachtheiliger Wirkung auf die Respirationsorgane, nicht brennbar, das Verbrennen nur weniger Körper unterhaltend. Fein zertheiltes Antimon, Zinn u. s. w. entzünden sich darin und verbrennen zu Chloriden. Es löst sich in Wasser in ziemlicher Menge. Das so entstehende Chlorwasser ist schwach gelbgrünlich, riecht stark nach dem Gas, bleicht Pflanzenfarben, zersetzt sich bei Lichteinwirkung (§. 29), verliert seinen Geruch beim Schütteln mit Quecksilber, wobei dieses in ein Gemenge von Chlorür und Metall übergeht. — Kleine Mengen freies Chlor lassen sich in einer Flüssigkeit leicht entdecken, wenn man diese zu einer mit Schwefelcyankalium versetzten reinen Eisenoxydulsalzlösung setzt, welche durch die Einwirkung des freien Chlors sogleich geröthet wird, oder auch — bei Abwesenheit von salpetriger Säure — wenn man sie zu einer verdünnten, mit Stärkemehlkleister vermischten Jodkaliumlösung fügt (siehe §. 154. 9.).

2. Der Chlorwasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Luftdrucke ein farbloses, an der Luft dicke Nebel bildendes, erstickendes, heftig reizendes, in Wasser überaus leicht lösliches Gas. — Die concentrirte wässrige Lösung (die rauchende Salzsäure) verliert beim Erhitzen einen grossen Theil ihres Gases.

3. Die neutralen Chlormetalle sind, mit Ausnahme des Chlorbleies, Chlorsilbers und Quecksilberchlorürs, in Wasser leicht löslich; die meisten sind weiss oder farblos. Viele verflüchtigen sich in der Hitze ohne Zersetzung, andere werden beim Glühen zerlegt, manche sind in mässiger Glühhitze feuerbeständig.

4. Freie Salzsäure und Lösungen von Chlormetallen geben mit *salpetersaurem Silberoxyd* auch bei sehr grosser Verdünnung weisse, am Licht erst violett, dann schwarz werdende, in verdünnter Salpetersäure nicht, in Ammon wie auch in Cyankalium mit Leichtigkeit lösliche, beim

Erhitzen ohne Zersetzung schmelzende Niederschläge von Chlorsilber (AgCl). Vergl. §. 115. 7.

5. *Salpetersaures Quecksilberoxydul* und *essigsäures Bleioxyd* bewirken in Lösungen, welche freie Salzsäure oder Chlormetalle enthalten, Niederschläge von *Quecksilberchlorür* (Hg_2Cl) und *Chlorblei* (PbCl). Die Eigenschaften dieser Niederschläge siehe oben §. 116. 6. u. §. 117. 7.

6. Erwärmt man Chlorwasserstoffsäure mit *Braunstein*, oder Chlormetalle mit *Braunstein* und *Schwefelsäure*, so entwickelt sich Chlorgas, welches an seiner gelbgrünen Farbe, seinem Geruche und seiner Pflanzenfarben bleichenden Wirkung leicht erkannt wird. Um letztere wahrzunehmen, setzt man am besten ein Streifchen feuchten Lackmus- oder feuchten mit Indigolösung gefärbten Papiers der Wirkung des Gases aus.

7. Reibt man ein Chlormetall mit *chromsaurem Kali* zusammen, übergießt das ganz trockne Gemenge in einem Tubulatretörtchen mit *concentrirter Schwefelsäure* und erwärmt gelinde, so entwickelt sich ein tiefbraunrothes Gas, das der *Chlorchromsäure* (CrO_2Cl), in reichlicher Menge; es verdichtet sich zu einer gleichgefärbten Flüssigkeit und geht in die Vorlage über. Vermischt man dieses Destillat mit überschüssigem Ammon, so erhält man, nach der Gleichung $\text{CrO}_2\text{Cl} + 2\text{NH}_4\text{O} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{O}$, CrO_3 , eine von chromsaurem Ammon gelb gefärbte Flüssigkeit, deren gelbe Farbe bei Zusatz von Säure, in Folge der Bildung sauren chromsauren Ammons, rothgelb wird.

8. In den in Wasser und Salpetersäure unlöslichen Chlormetallen findet man das Chlor, indem man sie mit kohlensaurem Natron-Kali schmelzt. Wasser zieht alsdann aus der geschmolzenen Masse neben überschüssigem kohlensaurem Alkali das entstandene Chloralkalimetall aus.

9. Löst man am Platindraht in der äusseren Löthrohrflamme in einer *Phosphorsalzperle* so viel *Kupferoxyd* auf, dass dieselbe beinahe undurchsichtig wird, befestigt an der noch geschmolzenen eine Spur einer Chlor enthaltenden Substanz und erhitzt in der Reductionsflamme, so umgibt sich die Perle mit einer schön blauen, ins Purpurrothe ziehenden Flamme, so lange Chlor vorhanden ist (Berzelius). In Betreff des Chlorkupfer-Spectrums vergleiche §. 157.

§. 153.

b. Bromwasserstoffsäure (HBr).

1. Das Brom ist eine schwere, rothbraune Flüssigkeit. Sie riecht sehr unangenehm, chlorähnlich, siedet bei 63°C ., verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch. Ihr Dampf ist braunroth. Das Brom bleicht Pflanzenfarben wie Chlor; es löst sich in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol leichter, in Aether sehr leicht. Die Lösungen sind gelbroth.

2. Das Bromwasserstoffgas, die wässrige Bromwasserstoffsäure und die Brommetalle zeigen in ihrem allgemeinen Verhalten

eine grosse Uebereinstimmung mit den entsprechenden Chlorverbindungen.

3. *Salpetersaures Silberoxyd* bewirkt in den wässerigen Lösungen des Bromwasserstoffs oder der Brommetalle einen gelblich-weissen, am Lichte grau werdenden Niederschlag von Bromsilber (AgBr), der in verdünnter Salpetersäure unlöslich, in Ammon etwas schwer löslich, in Cyankalium leicht löslich ist.

4. *Salpetersaures Palladiumoxydul*, nicht aber Palladiumchlorür, erzeugt in neutralen Lösungen von Brommetallen, wenn sie concentrirter sind sogleich, — bei grösserer Verdünnung nach längerem Stehen, einen rothbraunen Niederschlag von Palladiumbromür (PdBr).

5. *Schwefelsäure* zersetzt beim Erhitzen die Bromwasserstoffsäure und die Brommetalle, mit Ausnahme des Bromsilbers und Quecksilberbromids, und macht, indem sie den Wasserstoff oder das Metall oxydirt, das Brom frei. Dasselbe färbt, im Falle man eine Lösung hatte, diese gelb oder rothgelb; im Falle das Brommetall in fester Form oder in concentrirter Lösung vorhanden war, entweichen gleichzeitig braunrothe, wenn verdünnt, bräunlich-gelbe Dämpfe von Bromgas, welche sich bei genügender Menge im kälteren Theile des Proberöhrchens zu kleinen Tropfen verdichten. — In der Kälte wird in verdünnteren Lösungen von Brommetallen das Brom weder durch Salpetersäure, selbst rothe rauchende, noch durch eine Auflösung von Untersalpetersäure in Schwefelsäurehydrat oder durch Salzsäure und salpetrigsaures Kali in Freiheit gesetzt.

6. *Chlorgas* oder *Chlorwasser* machen das Brom in den Lösungen seiner Verbindungen sofort frei, wobei die Flüssigkeit eine gelbrothe Farbe annimmt, wenn die Menge des Broms nicht zu gering war. Ein grosser Ueberschuss von Chlor ist zu vermeiden, weil durch solchen in Folge der Bildung von Chlorbrom die Farbe ganz oder fast ganz verschwindet. — Weit empfindlicher wird diese Reaction, wenn man eine Flüssigkeit zusetzt, welche fähig ist, das Brom aufzunehmen und sich mit Wasser nicht mischt, namentlich Schwefelkohlenstoff oder Chloroform. Man versetze die in einem Proberöhrchen befindliche neutrale oder schwach saure Lösung mit ein wenig der genannten Flüssigkeiten, so dass sich am Boden ein grosser Tropfen zeigt, füge dann verdünntes Chlorwasser tropfenweise zu und schüttele. Bei irgend grösseren Brommengen (z. B. 1 Brom : 1000 Wasser) färben sich die Tropfen rothgelb, — bei sehr geringen Brommengen (1 Brom : 30000 Wasser) immer noch erkennbar blässgelb. Weit weniger gut eignet sich zu dieser Reaction der früher dazu angewandte Aether. Man vermeide auch bei diesen Versuchen einen grossen Ueberschuss von Chlorwasser, auch prüfe man, ob letzteres, mit viel Wasser und etwas Schwefelkohlenstoff oder Chloroform geschüttelt, dieselben ganz ungefärbt lässt. Nur wenn dies der Fall, kann das Chlorwasser angewandt werden. — Schüttelt und erwärmt man die Auflösung des Broms in Schwefelkohlenstoff, Chloroform (oder Aether) mit etwas Kalilauge, so verschwindet die gelbe Farbe, man hat Bromkalium und brom-

saures Kali in Lösung. Dampft man ab und glüht, so geht das bromsaure Kali in Bromkalium über. Die geglühte Masse kann alsdann nach 7. weiter geprüft werden.

7. Werden Brommetalle mit *Braunstein* und *Schwefelsäurehydrat* erhitzt, so entwickeln sich braunrothe Dämpfe von Brom. Anwesenheit von viel Chlormetallen ist der Reaction nicht günstig und erfordert, dass man etwas Wasser zufügt und die Schwefelsäure nur in sehr kleinen Quantitäten allmählich zusetzt. Bei sehr geringen Brommengen ist die Farbe der Dämpfe nicht sichtbar. Erhitzt man aber eine solche Mischung in einer kleinen Retorte und leitet die Dämpfe durch eine lange Kühlröhre von Glas, so wird die Farbe der Bromdämpfe in der Regel bemerkbar, wenn man der Länge nach durch die Kühlröhre sieht, auch sind die ersten Tropfen des Destillates gelb gefärbt. Man fängt die erst übergehenden Dämpfe sowie die ersten Tropfen zweckmässig in einem Probeylinder auf, welcher etwas mit Wasser befeuchtetes Stärkemehl enthält; denn kommt

8. feuchtes *Stärkemehl* mit freiem Brom, namentlich dampfförmigem, zusammen, so bildet sich gelbes Bromamylum. Die Färbung tritt nicht immer gleich ein. Um diese Reaction in dem Proberöhrchen hervorzurufen, in welchem man die ersten Tropfen des nach 7. erhaltenen Destillates aufgefangen hat, schmelze man es zu und drehe es vorsichtig um, so dass die Flüssigkeit unten, die feuchte Stärke oben ist. Nach 12 oder 24 Stunden wird das Amylum gelb erscheinen. Die Färbung verschwindet bei längerem Stehen wieder. — Einfacher und kaum minder empfindlich tritt die Reaction ein, wenn man die etwas freies Brom enthaltende Flüssigkeit, oder auch die ursprüngliche Mischung von Brommetall, Braunstein und Schwefelsäure, in einem ganz kleinen Becherglase erwärmt, welches mit einem Uhrglase bedeckt ist, an dessen unterer Seite sich ein Stückchen mit Stärkekleister befeuchtetes und mit Stärkepulver bestreutes Papier befindet.

9. Uebergiesst und erwärmt man ein Gemenge von Brommetall und *chromsaurem Kali* mit *Schwefelsäure*, so entwickelt sich gerade wie bei Chlormetallen ein braunrothes Gas. Dasselbe ist jedoch reines Brom, daher die übergelassene Flüssigkeit beim Uebersättigen mit Ammon nicht gelb, sondern farblos wird.

10. Die in Wasser und Salpetersäure unlöslichen Brommetalle werden zur Entdeckung des Broms wie die entsprechenden Chlormetalle behandelt.

11. Eine mit *Kupferoxyd* gesättigte *Phosphorsalzperle*, mit einer Brom enthaltenden Substanz versetzt und in der inneren Löthrohrflamme geglüht, färbt die Flamme blau, ins Grüne ziehend, vorzüglich an den Kanten (Berzelius). In Betreff des Bromkupfer-Spectrums vergleiche §. 157.

§. 154.

c. Jodwasserstoffsäure (HJ).

1. Das Jod ist ein fester, weicher, in der Regel krystallinische, schwarze, glänzende Blättchen darstellender, eigenthümlich unangenehm riechender Körper. Es schmilzt bei gelindem Erhitzen und verwandelt sich bei etwas höherer Temperatur in schön veilchenblauen Joddampf, der sich beim Abkühlen zu einem schwarzen Sublimat verdichtet. Es löst sich sehr wenig in Wasser (die Lösung ist hellbraun), leicht in Alkohol, Aether sowie in wässriger Jodkaliumlösung (die Lösungen sind dunkelrothbraun). Das Jod zerstört Pflanzenfarben langsam und schwach, färbt die Haut braun, bildet mit Stärkemehl eine höchst intensiv dunkelblau gefärbte Verbindung. Dieselbe entsteht immer, wenn Joddampf oder eine freies Jod enthaltende Lösung mit Stärkemehl, am besten mit Stärkekleister, zusammenkommt. Sie wird durch Alkalien, durch Chlor und Brom, durch schweflige Säure und andere Reductionsmittel zersetzt.

2. Der Jodwasserstoff ist ein dem Chlor- und Bromwasserstoff ähnliches, in Wasser in reichlicher Menge lösliches Gas. Die farblose wässrige Jodwasserstoffsäure wird in Berührung mit der Luft schnell rothbraun, indem sich Wasser und eine Auflösung von Jod in Jodwasserstoffsäure bilden.

3. Die Jodmetalle entsprechen ebenfalls in vieler Beziehung den Chlormetallen. Von denen, welche schwere Metalle enthalten, sind jedoch weit mehr in Wasser unlöslich. Viele, z. B. das Jodblei, Quecksilberjodür und Quecksilberjodid, zeigen eigenthümliche Färbungen.

4. *Salpetersaures Silberoxyd* bewirkt in den wässrigen Lösungen des Jodwasserstoffs und der Jodmetalle gelblich-weiße, am Lichte sich schwärzende Niederschläge von Jodsilber (AgJ), welche in verdünnter Salpetersäure nicht, in Ammon sehr schwierig, in Cyankalium leicht auflöslich sind.

5. *Palladiumchlorür* und *salpetersaures Palladiumoxydul* erzeugen auch in sehr verdünnten Auflösungen der Jodwasserstoffsäure oder eines Jodmetalls einen braunschwarzen Niederschlag von Palladiumjodür (PdJ), welcher in Salzlösungen (Kochsalz, Chlormagnesium etc.) ein wenig, in verdünnter kalter Salz- und Salpetersäure nicht oder kaum löslich ist.

6. Eine Lösung von einem Theil *Kupfervitriol* und zwei und ein halb Theilen *Eisenvitriol* fällt aus den wässrigen neutralen Lösungen der Jodmetalle Kupferjodür (Cu_2J) in Gestalt eines schmutzig-weißen Niederschlages. Zusatz von etwas Ammon begünstigt die vollständige Ausfällung des Jods. Chlor- und Bromverbindungen werden durch das genannte Reagens nicht niedergeschlagen. Anstatt desselben kann man sich auch des Kupfervitriols allein bedienen, indem man nach dessen Zufügen so viel schweflige Säure zusetzt, dass die durch ausgeschiedenes Jod braune Flüssigkeit eben entfärbt wird.

7. Reine, von salpetriger Säure freie *Salpetersäure* zersetzt Jodwasserstoffsäure oder Jodmetalle nur, wenn sie in concentrirtem Zustande, namentlich in der Hitze, einwirkt. *Salpetrige Säure* oder *Untersalpetersäure* dagegen zersetzen die genannten Jodverbindungen überaus leicht, selbst wenn dieselben in den verdünntesten Lösungen enthalten sind. Farblose Lösungen von Jodmetallen färben sich daher sofort braunroth, wenn man etwas rothe rauchende Salpetersäure, oder eine Mischung derselben mit concentrirter Schwefelsäure, oder besser eine Auflösung von Untersalpetersäure in Schwefelsäurehydrat, oder salpetrigsaures Kali und etwas Schwefelsäure oder Salzsäure zufügt. Sind die Lösungen irgend concentrirt, so scheidet sich das Jod in schwarzen Blättchen ab, während Joddampf und Stickoxyd entweichen.

8. Da die blaue Färbung der Jodstärke noch bei weit grösserer Verdünnung sichtbar ist, als die gelbe der Lösung des Jods in Wasser, so steigert sich die Empfindlichkeit der Reaction bedeutend, wenn man die auf Jod zu prüfende Flüssigkeit erst mit etwas dünnem, ziemlich klarem *Stärkekleister* versetzt, dann einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure zusetzt, so dass die Flüssigkeit stark sauer wird, endlich eines der in 7. genannten Präparate zufügt. Von der Auflösung der Untersalpetersäure in Schwefelsäure bedarf es nur eines mit einem Glasstabe hinzugebrachten Tropfens, um die Reaction aufs Deutlichste hervorzurufen, daher ich dieses Reagens mit Otto, der es zuerst vorgeschlagen hat, sehr empfehlen kann; von rother rauchender Salpetersäure muss mehr zugesetzt werden, um die Reaction zum höchsten Grad der Intensität zu bringen, daher sie für die Nachweisung sehr geringer Jodmengen sich nicht gut eignet. — Eine ausgezeichnet empfindliche Reaction gewährt auch das salpetrigsaure Kali. Man versetzt die zu prüfende Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Salzsäure bis zur entschieden sauren Reaction, und fügt dann einen oder zwei Tropfen einer concentrirten Lösung von salpetrigsaurem Kali zu. — Bei sehr geringen Jodmengen färbt sich die Flüssigkeit nicht blau, sondern röthlich. — Ein Ueberschuss der salpetrige oder Untersalpeter-Säure enthaltenden Flüssigkeiten beeinträchtigt die Reaction nicht wesentlich. — Da die Jodstärke mit heissem Wasser eine farblose Lösung liefert, so müssen die Flüssigkeiten nothwendig kalt sein. Je kälter sie sind, um so empfindlicher ist die Reaction. Kommt es darauf an, den höchsten Grad der Empfindlichkeit zu erreichen, so kühle man mit Eis ab, lasse die Stärke sich absetzen und beobachte dann, indem man das Proberöhrchen auf weisses Papier stellt (vergl. auch unten: Zusammenstellung und Bemerkungen, §. 157).

9. *Chlorgas* und *Chlorwasser* machen das Jod in seinen Verbindungen ebenfalls frei, ein Ueberschuss von Chlor aber bindet es wieder zu farblosem Chlorjod. Daher färbt sich eine verdünnte Lösung eines Jodmetalles, welcher man Stärkekleister zugefügt hat, auf Zusatz von wenig Chlorwasser sofort blau, entfärbt sich aber wieder, wenn man mehr Chlorwasser zufügt. Da es somit, namentlich bei sehr kleinen Jodmengen,

schwierig ist, die Grenze nicht zu überschreiten, so empfiehlt sich das Chlorwasser zur Nachweisung sehr kleiner Jodmengen weniger.

10. Versetzt man eine Jodwasserstoff oder ein Jodmetall enthaltende Lösung mit *Chloroform* oder *Schwefelkohlenstoff*, so dass ein paar Tropfen ungelöst bleiben, fügt ein Jod in Freiheit setzendes Mittel (einen Tropfen einer Auflösung von Untersalpetersäure in Schwefelsäurehydrat, — Salzsäure und salpetrigsaures Kali, — Chlorwasser oder dergleichen) zu, schüttelt tüchtig und lässt dann ruhig stehen, so scheidet sich am Boden das Chloroform oder der Schwefelkohlenstoff ab, durch das aufgenommene Jod dunkler oder heller violett-roth gefärbt. (Ebenfalls überaus empfindliche Reaction.) Schüttelt man eine freies Jod enthaltende Lösung mit Aether, so färbt sich derselbe rothbraun oder gelb. (Jod färbt den Aether viel intensiver als eine gleiche Menge Brom.)

11. Erhitzt man Jodmetalle mit *concentrirter Schwefelsäure*, mit *Schwefelsäure* und *Braunstein* oder mit *Schwefelsäure* und *chromsaurem Kali*, so scheidet sich Jod ab, an der Farbe seines Dampfes, bei kleinen Mengen besser durch dessen Einwirkung auf ein mit Stärkekleister bestrichenen Papierstreifen, zu erkennen.

12. Beim Schmelzen mit *kohlensaurem Natron-Kali* verhalten sich die in Wasser und Salpetersäure unlöslichen Jodmetalle wie die entsprechenden Chlorverbindungen.

13. Eine mit *Kupferoxyd* gesättigte *Phosphorsalzperle*, mit einer Jod enthaltenden Substanz versetzt und in der inneren Löthrohrflamme geglüht, färbt die Flamme intensiv grün. — In Betreff des Jodkupfer-Spectrums vergl. §. 157.

§. 155.

d. Cyanwasserstoffsäure (HCy).

1. Das Cyan ist ein farbloses, eigenthümlich und durchdringend riechendes, mit carmoisinrother Flamme brennendes, in Wasser ziemlich lösliches Gas.

2. Die Cyanwasserstoffsäure ist eine farblose, flüchtige, brennbare, den bitteren Mandeln entfernt ähnlich riechende, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbare, im reinen Zustande sich bald zersetzende, höchst giftige Flüssigkeit.

3. Von den Cyanmetallen sind die mit alkalischem und alkalisch erdigem Radical in Wasser löslich; die Lösungen riechen nach Blausäure. Sie werden von Säuren, selbst von Kohlensäure, leicht zerlegt. Cyankalium und Cyannatrium schmelzen, bei Luftabschluss geglüht, ohne Zersetzung; beim Schmelzen mit Blei-, Kupfer-, Antimon-, Zinn-Oxyd und vielen anderen Oxyden reduciren sie dieselben und gehen selbst in cyansaure Salze über. Von den Cyanverbindungen, welche schwere Metalle enthalten, sind nur wenige in Wasser löslich; alle werden beim Glühen zersetzt. Sie zerfallen dabei entweder, wie die Cyanverbindungen der

edlen Metalle, in Cyangas und Metall, oder, wie die der anderen schweren Metalle, in Stickgas und Kohlenmetall. Viele Verbindungen des Cyans mit schweren Metallen werden von verdünnten Sauerstoffsäuren nicht, von concentrirter Salpetersäure schwierig zersetzt. Durch Erhitzen und Abdampfen mit concentrirter Schwefelsäure werden alle Cyanmetalle zersetzt, Salzsäure zerlegt einige, Schwefelwasserstoff viele.

4. Die Cyanmetalle haben grosse Neigung, sich mit einander zu verbinden, daher lösen sich die meisten Cyanverbindungen der schweren Metalle in Cyankalium auf. Die so entstehenden Verbindungen sind entweder:

- a. wirkliche Doppelsalze, Verbindungen zweiter Ordnung, z. B. $\text{KCy} + \text{NiCy}$. Aus deren Lösungen scheiden Säuren, indem sie das Cyankalium zersetzen, die damit verbunden gewesenen Cyanmetalle ab. — Oder sie sind
- b. einfache Haloidsalze, Verbindungen erster Ordnung, in denen ein Metall, z. B. Kalium, verbunden ist mit einem aus Cyan und einem anderen Metall (Eisen, Kobalt, Mangan, Chrom) bestehenden zusammengesetzten Radical. Verbindungen dieser Art sind das gelbe und rothe Blutlaugensalz, $\text{K}_2\text{Cy}_3\text{Fe}$ oder K_2Cfy und $\text{K}_3\text{Cy}_6\text{Fe}_2$ oder K_3Cfdy , das Kobaltidecyankalium, $\text{K}_3\text{Cy}_6\text{Co}_2$, u. s. w. Verdünnte Säuren scheiden aus ihren Lösungen in der Kälte keine Cyanmetalle ab. Ersetzt man das Kalium durch Wasserstoff, so entstehen eigene, mit der Cyanwasserstoffsäure nicht zu verwechselnde Wasserstoffsäuren.

Im Folgenden sollen zuerst die Reactionen der Cyanwasserstoffsäure und der einfachen Cyanverbindungen, sodann die der Ferro- und Ferridcyanwasserstoffsäure besprochen werden.

5. *Salpetersaures Silberoxyd* bewirkt in den Lösungen der freien Blausäure und der Cyanalkalimetalle weisse, in Cyankalium leicht, in Ammon etwas schwierig, in verdünnter Salpetersäure nicht lösliche Niederschläge von Cyansilber (AgCy), welche beim Glühen zerlegt werden und metallisches Silber nebst etwas Paracyansilber zurücklassen.

6. Setzt man zu einer Lösung von freier Blausäure *Eisenvitriollösung*, der man einen Tropfen Eisenchloridlösung zugesetzt hat, so entsteht keine Veränderung, fügt man aber einige Tropfen *Kali-* oder *Natronlauge* zu, so bildet sich ein blaugrüner Niederschlag, ein Gemenge von Berlinerblau (Fe_4Cfy_3) und Eisenoxyduloxydhydrat. Setzt man jetzt — am besten nach gelindem Erwärmen — Salzsäure zu, so löst sich das letztere, während das Berlinerblau ungelöst bleibt. Bei sehr geringen Mengen erscheint die Flüssigkeit nach Zusatz der Salzsäure grün und erst nach längerem Stehen setzt sich daraus ein geringer blauer Niederschlag ab. — Aehnliche und im Endresultate gleiche Erscheinungen treten ein, wenn eine schwefelsaures Eisenoxyd oder Eisenchlorid enthaltende Eisenvitriollösung zur Auflösung eines Cyanalkalimetalles gesetzt und dann Salzsäure zugefügt wird.

7. Vermischt man eine etwas Blausäure oder Cyanalkalimetall enthaltende Flüssigkeit mit so viel gelbem Schwefelammonium, dass die Flüssigkeit gelblich erscheint, sowie mit etwas Ammon, und erwärmt, nöthigenfalls unter Erneuerung des Wassers, in einem Porzellanschälchen, bis die Mischung farblos geworden und das überschüssige Schwefelammonium verflüchtigt oder zersetzt ist, so enthält sie nunmehr Schwefelcyanammonium und wird, nach dem Ansäuern mit Salzsäure (wobei Schwefelwasserstoff sich nicht entwickeln darf) bei Zusatz von Eisenchlorid blutroth (v. Liebig). Diese Reaction ist überaus empfindlich. Folgendes Schema versinnlicht den Uebergang der Blausäure in Schwefelcyanammonium: $\text{NH}_4\text{S}_3 + 2(\text{NH}_4\text{O}) + 2\text{HCy} = 2(\text{NH}_4, \text{CyS}_2) + \text{NH}_4\text{S} + 2\text{HO}$. Ist ein essigsaures Salz zugegen, so tritt die Reaction erst bei Zusatz von mehr Salzsäure ein. — Will man das Cyan in unlöslichen Verbindungen durch Ueberführung in Eisenrhodanid entdecken, so schmelzt man unterschwefligsaures Natron am Oehr eines Platindrahtes, bis das Krystallwasser entwichen ist und die Masse sich aufbläht, bringt dann eine kleine Probe der Substanz hinzu, erhitzt kurze Zeit in der Flamme, entfernt, sobald der Schwefel zu brennen anfängt, und taucht die am Oehr befindliche Masse in einige Tropfen Eisenchlorid, die man mit etwas Salzsäure versetzt hat. War in der Probe Cyan gewesen, so entsteht jetzt die blutrothe Färbung des Eisenrhodanids, welche beim Stehen nicht verschwindet. Erhitzt man die Probe zu lange, so misslingt die Reaction, weil alsdann das gebildete Rhodannatrium wieder zerstört wird. Diese Methode ist namentlich geeignet, Cyansilber von Chlor-, Brom- oder Jodsilber zu unterscheiden (A. Fröhde).

8. In dem Cyanquecksilber lässt sich das Cyan durch die bisher angegebenen Methoden nicht entdecken. Um es darin aufzufinden, versetzt man seine Lösung mit Schwefelwasserstoff; man erhält hierdurch einen Niederschlag von Schwefelquecksilber, in Lösung aber freie Blausäure. — Festes Cyanquecksilber wird am leichtesten erkannt, wenn man es in einer Glasröhre erhitzt (vergl. 3).

Anhang zur Cyanwasserstoffsäure.

a. Ferrocyanwasserstoffsäure (H_2Cfy). Die Ferrocyanwasserstoffsäure ist in Wasser löslich, die Ferrocyanmetalle sind theils in Wasser löslich, wie die, welche Metalle der Alkalien und alkalischen Erden enthalten, grösserentheils aber unlöslich. Alle werden beim Glühen zersetzt; waren sie nicht vollständig entwässert, so entweicht Blausäure, Kohlensäure und Ammoniak, anderenfalls Stickgas und zuweilen Cyan. In der wässerigen Lösung der Ferrocyanwasserstoffsäure oder der Ferrocyanmetalle erzeugt *Eisenchlorid* einen blauen Niederschlag von Eisenferrocyanid (Fe_4Cfy_3), *schwefelsaures Kupferoxyd* einen braunrothen von Kupferferrocyanid (Cu_2Cfy), *salpetersaures Silberoxyd* fällt Silberferrocyanid (Ag_2Cfy), als weissen, in Salpetersäure und in Ammon

nicht löslichen, in Cyankalium löslichen Niederschlag. Vermischt man eine nicht zu verdünnte Lösung eines Ferrocyanalkalimetall mit *Salzsäure* und überschichtet die Flüssigkeit mit *Aether*, so scheidet sich an der Berührungsstelle Ferrocyanwasserstoffsäure krystallinisch aus. — Unlösliche Ferrocyanmetalle werden beim Kochen mit Natronlauge unter Abscheidung der Oxyde, sofern diese nicht in Natronlauge löslich sind, und Bildung von Ferrocyanatrium zerlegt. — Erhitzt man Ferrocyanmetalle mit einer Mischung von 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser bis zur Verjagung der freien Säure, so werden sie zersetzt und das Cyan als Cyanwasserstoff ausgetrieben; die Metalle bleiben als schwefelsaure Salze zurück. — Beim Eintragen in schmelzenden Salpeter bildet sich aus dem Cyan Kohlensäure und Stickgas, die Metalle erhält man als Oxyde in der Schmelze.

b. Ferridcyanwasserstoffsäure (H_3Cfdy). Die Ferridcyanwasserstoffsäure und viele Ferridcyanmetalle sind in Wasser löslich; alle Ferridcyanmetalle zersetzen sich beim Glühen in ähnlicher Art wie die Ferrocyanverbindungen. In den wässerigen Lösungen der Ferridcyanwasserstoffsäure und ihrer Salze bewirkt *Eisenchlorid* keinen blauen Niederschlag, *schwefelsaures Eisenoxydul* dagegen einen blauen von Eisenerridcyanür ($3Fe, Cfdy$), *schwefelsaures Kupferoxyd* einen gelbgrünen, in Salzsäure unlöslichen von Kupferferridcyanid ($3Cu, Cfdy$), *salpetersaures Silberoxyd* einen orangefarbenen, in Salpetersäure nicht, in Ammon und in Cyankalium leicht löslichen von Silberferridcyanid ($3Ag, Cfdy$). Die unlöslichen Ferridcyanmetalle werden beim Kochen mit Natronlauge zerlegt. In der von den abgeschiedenen Metalloxyden abfiltrirten Flüssigkeit findet man entweder nur Ferridcyanatrium, oder ein Gemenge von Ferro- mit Ferridcyanatrium. Beim Erhitzen mit einer Mischung von 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser wie beim Schmelzen mit Salpeter werden die Ferridcyanmetalle ebenso zerlegt wie die Ferrocyanmetalle.

§. 156.

e. Schwefelwasserstoffsäure (HS).

1. Der Schwefel ist ein fester, spröder, zerreiblicher, geschmackloser, in Wasser unlöslicher Körper. Er stellt bald gelbe oder bräunliche Krystalle oder so gefärbte krystallinische Massen, bald ein gelbes oder auch gelb- oder graulich-weisses Pulver dar. Bei mässigem Erhitzen schmilzt er, bei stärkerem verwandelt er sich in braungelben Dampf, welcher sich in kalter Luft zu gelbem Pulver, an den Gefässwänden zu Tropfen verdichtet. An der Luft erhitzt, verbrennt er mit bläulicher Flamme zu schwefliger Säure, die sich durch ihren erstickenden Geruch sogleich zu erkennen gibt. Concentrirte Salpetersäure, Königswasser und eine Mischung von chloresaurem Kali und Salzsäure lösen den Schwefel bei mässigem Erhitzen allmählich, indem sie ihn zu Schwefelsäure oxy-

diren, kochende Natronlauge löst ihn zu einer gelben, Schwefelnatrium und unterschwefligsaures Natron enthaltenden Flüssigkeit, in kaltem, wässrigem Ammon ist er unlöslich, in erwärmtem löst er sich etwas. Schwefelkohlenstoff löst den Schwefel in seiner gewöhnlichen Modification leicht, doch gibt es auch eine in Schwefelkohlenstoff unlösliche Modification.

2. Der Schwefelwasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Luftdruck ein farbloses, brennbares, durch seinen Geruch nach faulen Eiern leicht erkennbares, in Wasser lösliches, Lackmus vorübergehend röthendes Gas.

3. Von den Schwefelmetallen sind nur die alkalischen und alkalisch erdigen in Wasser löslich. Dieselben werden, ebenso wie auch Schwefeleisen, Schwefelmangan und Schwefelzink, von verdünnten Mineralsäuren, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, welches an seinem Geruche und an seiner Wirkung auf Bleilösung (siehe 4.) leicht erkannt wird, zersetzt. War die Schwefelverbindung eine höhere, so scheidet sich gleichzeitig ein weisser Niederschlag von fein zertheiltem Schwefel aus, der sich durch sein Verhalten beim Erhitzen von anderen Niederschlägen leicht unterscheiden lässt. Die Schwefelmetalle der fünften und sechsten Gruppe werden zum Theil von kochender concentrirter Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, zum Theil nicht von Salzsäure, wohl aber von concentrirter kochender Salpetersäure gelöst. Die Verbindungen des Schwefels mit Quecksilber, Gold und Platin widerstehen beiden Säuren, lösen sich aber in erhitztem Königswasser. Bei den Lösungen der Schwefelmetalle in Salpetersäure und Königswasser wird Schwefelsäure gebildet und meistens ausserdem Schwefel abgeschieden. Beim Erhitzen in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre liefern manche Schwefelmetalle — namentlich höher geschwefelte — ein Sublimat von Schwefel. Beim Schmelzen mit Salpeter und kohlensaurem Natron werden alle Schwefelmetalle zersetzt. Den Schwefel findet man im Wasserauszug der Schmelze als schwefelsaures Alkali.

4. Kommt Schwefelwasserstoff in Lösung oder in Gasform mit *salpetersaurem Silberoxyd* oder *essigsäurem Bleioxyd* zusammen, so entstehen schwarze Niederschläge von Schwefelsilber oder Schwefelblei. Genügt daher der Geruch nicht zur Entdeckung des Schwefelwasserstoffs, so kann man sich durch diese Reagentien aufs Sicherste von seiner Anwesenheit überzeugen. Ist er in Gasform, so bringt man in die zu prüfende Luft ein mit Bleizuckerlösung und ein wenig Ammon befeuchtetes Papierstreifen, welches die Gegenwart des Schwefelwasserstoffs zu erkennen gibt, indem es sich mit einem braunschwarzen, glänzenden Häutchen von Schwefelblei bedeckt. — Soll eine Spur Schwefelalkalimetall neben freiem oder kohlensaurem Alkali nachgewiesen werden, so mischt man die Flüssigkeit am besten mit einer Auflösung von Bleioxyd in Natronlauge, welche man bereitet, indem man Bleizuckerlösung mit Natronlauge versetzt, bis sich der Niederschlag wieder gelöst hat.

5. Versetzt man eine Schwefelwasserstoff oder ein alkalisches Schwefelmetall enthaltende Flüssigkeit mit Natronlauge, dann mit Nitroprussidnatrium*), so färbt sich die Flüssigkeit schön rothviolett. — Die Reaction ist sehr empfindlich, wird aber hierin von einer Auflösung von Bleioxyd in Natronlauge doch noch übertroffen.

6. Werden Schwefelmetalle in der äusseren *Löthrohrflamme* erhitzt, so verbrennt der Schwefel darin mit blauer Flamme und unter Verbreitung des bekannten Geruches der schwefligen Säure. Erhitzt man sie in einer an beiden Seiten offenen, schief gehaltenen Glasröhre, in deren oberen Theil man ein feuchtes blaues Lackmuspapier geschoben hat, so wird dies durch die entweichende schweflige Säure geröthet.

7. Kocht man ein fein geriebenes Schwefelmetall in einem Porzellanschälchen mit Kalilauge und erhitzt bis zum anfangenden Schmelzen des Kalihydrats, oder schmelzt man die Probe mit Kalihydrat im Platinlöffel, löst dann in wenig Wasser auf, bringt ein Stückchen blankes Silber (eine blank gescheuerte Münze) hinein und erwärmt, so wird diese (durch Schwefelsilber) braunschwarz. Das Silber kann man durch Reiben mit Leder und gebranntem Kalk wieder blank machen (v. Kobell).

8. Mengt man in einem kleinen Cylinder oder weithalsigen Kölbchen das Pulver eines durch Salzsäure nicht oder nur schwierig zersetzbaren Schwefelmetalles mit dem gleichen Volum fein zertheilten schwefelfreien Eisens (*ferrum alcoholisatum* der Apotheken) und übergiesst einige Linien hoch mit mässig verdünnter Salzsäure (auf 1 Volum concentrirte Säure 1 Volum Wasser), so entweicht mit dem Wasserstoff Schwefelwasserstoff, den man leicht erkennt, wenn man mittelst eines lose aufgesetzten Korkes ein mit Bleizuckerlösung getränktes und wieder getrocknetes Papierstreifchen so einklemmt, dass es unter dem Korce nach dessen ganzer Breite liegt und an beiden Seiten hervorragt. — Realgar, Operment und Molybdänit geben die Reaction nicht (v. Kobell).

§. 157.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Von den Säuren der ersten Gruppe werden die meisten durch salpetersaures Silberoxyd ebenfalls gefällt. Diese Niederschläge können jedoch mit den Silberverbindungen, welche die Säuren der zweiten Gruppe bilden, nicht verwechselt werden, da jene in verdünnter Salpetersäure löslich, diese darin unlöslich sind. — Die Anwesenheit des Schwefelwasserstoffs verhindert die Prüfung auf die anderen Säuren der zweiten Gruppe mehr oder weniger; es muss daher jener, im Falle er zugegen ist, erst entfernt werden, bevor man die Prüfung auf die übrigen Säuren vornehmen kann. Es geschieht diese Entfernung, wenn der Schwefelwasserstoff im freien Zustande zugegen ist, durch

*) Ich habe das Nitroprussidnatrium nicht unter den Reagentien aufgeführt, da es entbehrt werden kann.

blosses Aufkochen, wenn er an ein Alkali gebunden ist, durch Zusatz eines Metallsalzes, welches die anderen Säuren nicht oder nicht aus saurer Lösung fällt. — Jod- und Cyanwasserstoffsäure können, auch bei Anwesenheit der Chlor- und Bromwasserstoffsäure, durch die ebenso empfindlichen als charakteristischen Reactionen mit Amylum, unter Zusatz einer salpetrige Säure enthaltenden Flüssigkeit, und mit Eisenoxyduloxydlösung erkannt werden. — Die Erkennung des Chlors und Broms aber ist bei Anwesenheit von Jod und Cyan mehr oder minder schwierig. Es müssen daher diese letzteren, wenn sie zugegen sind, abgeschieden oder unschädlich gemacht werden, bevor man auf Chlor und Brom prüfen kann. Die Abscheidung des Cyans gelingt leicht, wenn man die gesammten Silberverbindungen glüht. Cyansilber wird zersetzt, Chlor-, Brom- und Jodsilber erleiden keine Zerlegung. Schmelzt man daher den geglühten Rückstand mit kohlensaurem Natron-Kali und kocht mit Wasser aus, so erhält man Chlor-, Brom- und Jod-Alkalimetall in Lösung. Auch durch Zink lassen sich die geschmolzenen Silberverbindungen leicht zerlegen. Man übergießt sie zu dem Behufe mit Wasser, fügt ein wenig verdünnte Schwefelsäure und ein Körnchen Zink hinzu, lässt längere Zeit stehen und filtrirt die entstandene Chlor-, Brom- oder Jod-Zinklösung von dem ausgeschiedenen metallischen Silber ab.

Die Abscheidung des Jods von Chlor und Brom lässt sich durch Behandlung der Silberverbindungen mit Ammon, genauer durch Fällung als Kupferjodür bewerkstelligen. Von Brom allein scheidet man es am genauesten durch Palladiumchlorür, welches nur das Jod fällt; von Chlor lässt sich das Jod durch salpetersaures Palladiumoxydul trennen.

Um Brom neben Jod und Chlor zu entdecken, kann man einfach also operiren. Man versetzt die Flüssigkeit mit ein paar Tropfen verdünnter Schwefelsäure, dann mit Stärkekleister und fügt ein wenig rothe rauchende Salpetersäure, besser noch eine Auflösung von Untersalpetersäure in Schwefelsäure zu. Die Jodreaction tritt sofort ein. Man fügt nun tropfenweise Chlorwasser zu, bis sie eben wieder verschwunden ist, dann noch ein wenig mehr, um auch das Brom in Freiheit zu setzen, welches nun durch Chloroform oder Schwefelkohlenstoff aufgenommen und erkannt wird. — Man kann das in Freiheit gesetzte Jod auch mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff aufnehmen und dann vorsichtig Chlorwasser zufügen; es nimmt alsdann die durch Jod bedingte violettrothe Färbung mehr und mehr ab, und sobald sie verschwunden, tritt die bräunlichgelbe Farbe, welche das Brom den genannten Lösungsmitteln mittheilt, hervor.

Chlormetalle entdeckt man neben Brom- (und Jod-) Metallen durch die Reaction mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure.

In Betreff der Jodamylum-Reaction mag hier noch bemerkt werden, dass Salze (Alaun, schwefelsaure Alkalien, schwefelsaure Magnesia etc.) die Empfindlichkeit der Reaction beeinträchtigen, und ferner, dass ausser den oben angeführten Mitteln, Jod in Freiheit zu setzen, noch viele

andere in Vorschlag gekommen sind und angewandt werden können, so Jodsäure oder jodsaures Alkali und Salzsäure (Liebig), Eisenchlorid und Schwefelsäure, Platinchlorid unter Zusatz von etwas Salzsäure (Hempel), übermangansaures Kali in schwach angesäuerter Lösung (Henry) etc. Hierzu bemerke ich Folgendes: Jodsäure muss mit grösster Vorsicht angewendet werden, weil a. bei Anwesenheit reducirender Körper aus dem Reagens Jod in Freiheit gesetzt wird, und weil b. ein Ueberschuss der Jodsäure die Reaction sogleich vernichtet. — Eisenchlorid unter Schwefelsäurezusatz wirkt bei ganz verdünnten Lösungen nicht sogleich, lässt man aber der Reaction Zeit, so tritt sie mit grösster Empfindlichkeit ein, ein Ueberschuss des Reagens bringt wenig Nachtheil. — Uebermangansaures Kali wirkt auch in den verdünntesten Lösungen sofort. Da aber eine durch sehr wenig Jodamylum gefärbte Flüssigkeit auch röthlich erscheint, so kann durch die blosser Färbung der Uebermangansäure Verwechselung eintreten. Man darf daher auch diese Reaction erst nach 6 oder 12 Stunden beurtheilen. — Dass man die Art des Operirens manigfach ändern kann, um die Amylumreaction recht empfindlich zu machen, versteht sich leicht. Wer sich für solche Modificationen interessirt, findet vieles Bemerkenswerthe in den Abhandlungen von Morin*) und von Hempel**).

Auch auf spectralanalytischem Wege lassen sich nach Al. Mitscherlich***) Chlor, Brom und Jod unterscheiden, denn die Spectren des Chlorkupfers, Bromkupfers und Jodkupfers, obgleich alle viele blaue und grüne Linien zeigen, weichen in der Lage und Stärke derselben von einander ab; auch lassen sich die drei Halogene neben einander erkennen, weil beim vorsichtigen Erhitzen von Chlor-, Brom- und Jodsilber mit Kupferoxyd im Wasserstoffstrom die Wasserstoffflamme erst durch Chlorkupfer, dann durch Bromkupfer und endlich durch das am wenigsten flüchtige Jodkupfer gefärbt erscheint. Die Unterscheidung auf diesem Wege erfordert bei der Aehnlichkeit der Spectren grosse Uebung und scheint mir mehr wissenschaftlich interessant als praktisch wichtig, weshalb ich in Betreff der Einzelheiten auf die Originalabhandlung verweise.

§. 158.

Seltener vorkommende Säuren der zweiten Gruppe.

1. Salpetrige Säure (NO_2). Dieselbe stellt im freien Zustande bei gewöhnlicher Temperatur ein braunrothes Gas dar. Beim Zusammenkommen mit Wasser zerfällt es, wenigstens grösstentheils, in sich lösende Salpetersäure und Stickoxydgas, welches letztere, wenn die Wassermenge nicht sehr gross ist, zum Theil entweicht ($3\text{NO}_2 = \text{NO}_3 + 2\text{NO}$). Die salpetrigsauren Salze werden beim Glühen zersetzt, sie sind grösstentheils in Wasser löslich. Behandelt man sie oder ihre concentrirten Lösungen mit verdünnter Schwefelsäure, so entwickelt sich nicht

*) Journ. f. prakt. Chem. 78. 1. — **) Ann. d. Chem. u. Pharm. 107. 102. —

***) Zeitschr. f. analyt. Chem. 4. 153.

salpetrigsaures Gas, sondern Stickoxydgas, indem gleichzeitig Salpetersäure entsteht. — In den Lösungen salpetrigsaurer Alkalien erzeugt *salpetersaures Silberoxyd* einen weissen, in sehr viel Wasser, besonders beim Erwärmen löslichen Niederschlag, *schwefelsaures Eisenoxydul* bei Zusatz von etwas Säure eine durch die Auflösung des Stickoxyds in der Eisenvitriollösung bedingte dunkel schwarzbraune Färbung, *Schwefelwasserstoff* bewirkt in Lösungen, welche salpetrige Säure enthalten, sofern etwaiges freies Alkali durch eine Säure abgestumpft wird, eine reichliche Schwefelausscheidung, während gleichzeitig salpetersaures Ammon entsteht. *Pyrogallussäure* färbt die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung salpetrigsaurer Salze bis zu grosser Verdünnung braun (Schönbein), bei Zusatz von *Cyankaliumlösung* zu salpetrigsaurem Alkali, dann von etwas neutraler *Chlorkaliumlösung* und wenig Essigsäure färbt sich die Flüssigkeit in Folge der Bildung von Nitrocyanokobaltkalium rosa-orangefarben (C. D. Braun); das empfindlichste Reagens auf salpetrige Säure aber ist mit Stärkekleister versetzte Jodkaliumlösung, namentlich bei Zusatz von Schwefelsäure (Price, Schönbein). Wasser, welches neben freier Schwefelsäure ein Hunderttausendtel salpetrigsaures Kali enthält, wird bei Zusatz des Reagens nach wenigen Secunden, und solches, welches ein Milliontel enthält, nach wenigen Minuten durch *Jodamylum* augenfällig blau. Man beachte, dass diese Reaction nur entscheidend ist, wenn keine sonstige Jodkalium zersetzende Substanz (Jodsäure, Eisenoxyd etc.) zugegen ist.

2. **Unterchlorige Säure** (ClO). Bei gewöhnlicher Temperatur tief gelbgrünes Gas von unangenehm, reizendem, dem Chlor ähnlichen Geruche, in Wasser löslich. Die verdünnte wässrige Lösung lässt sich destilliren. Die unterchlorigsauren Salze kommen in der Regel vereinigt mit Chlormetallen vor, so im Chlorkalk, der Javelle'schen Lauge u. s. w., die Lösungen derselben verändern sich beim Kochen. Aus dem unterchlorigsauren Salze entstehen — bei verdünnten Lösungen ohne, bei concentrirten unter Sauerstoffentwicklung — Chlormetall und chlorsaures Salz. — Vermischt man die Lösung des Chlorkalks mit Salzsäure oder Schwefelsäure, so entbindet sich Chlor, während bei Zusatz von wenig Salpetersäure unterchlorige Säure frei wird. — *Salpetersaures Silberoxyd* fällt aus Chlorkalklösung Chlorsilber (das vorübergehend sich bildende unterchlorigsaure Silberoxyd zerfällt sehr bald in Chlorsilber und chlorsaures Silberoxyd $3(\text{AgO}, \text{ClO}) = \text{AgO}, \text{ClO}_5 + 2 \text{Ag Cl}$); *salpetersaures Bleioxyd* bewirkt einen anfangs weissen, allmählich orangerothen, endlich — durch Hyperoxydbildung — braunen Niederschlag, *Manganoxydsalze* geben braunschwarze Niederschläge von Hyperoxydhydrat. — Eine Auflösung von übermangansauerm Kali wird nicht entfärbt. *Lackmus-* und *Indigotinctur* werden schon von den alkalischen Lösungen etwas, weit energischer aber bei Zusatz einer Säure entfärbt. Färbt man eine Auflösung von arseniger Säure in Salzsäure mit Indigotinctur blau und giesst unter gutem Umrühren eine Auflösung von Chlorkalk hinzu, so tritt die Entfärbung erst dann ein, wenn alle arsenige Säure in Arsensäure verwandelt ist.

3. **Chlorige Säure** (ClO_3). Gelbgrünes Gas von sehr unangenehm, eigenthümlichem Geruch, in Wasser löslich. Die Lösung ist höchst intensiv gelb gefärbt, selbst bei grosser Verdünnung. Die chlorigsauren Salze sind meist in Wasser löslich, die Lösungen zersetzen sich leicht, es bildet sich Chlormetall und chlorsaures Salz. — *Salpetersaures Silberoxyd* fällt weisses, in viel Wasser lösliches chlorigsaures Silberoxyd; eine Auflösung von übermangansauerm Kali wird sofort zersetzt, es scheidet sich nach einiger Zeit ein brauner Niederschlag ab; *Lackmus-* und *Indigotinctur* werden sogleich entfärbt, selbst wenn solche mit arseniger Säure im Ueberschuss versetzt sind. Vermischt man eine schwach angesäuerte, verdünnte Lösung eines *Eisenoxydsalzes* mit einer verdünnten Lösung von chloriger Säure, so färbt sich die Flüssigkeit vorübergehend amethystfarben und nimmt erst nach einigen Secunden die gelbliche Färbung der Eisenoxydsalze an (Lenssen).

4. **Unterphosphorige Säure (PO).** Die concentrirte Lösung ist syrupdick und gleicht der der phosphorigen Säure (Seite 212), mit welcher sie auch darin übereinkommt, dass sie, bei Luftabschluss erhitzt, in Phosphorsäurehydrat und nicht selbst entzündliches Phosphorwasserstoffgas zerfällt. Fast alle unterphosphorigsauren Salze sind in Wasser löslich, alle zerfallen beim Glühen in phosphorsaures Salz und, meist selbstentzündliches, Phosphorwasserstoffgas. *Chlorbaryum*, *Chlorcalcium* und *essigsaurer Bleioxyd* fallen nicht (Unterschied von phosphoriger Säure), *salpetersaures Silberoxyd* liefert mit unterphosphorigsauren Salzen anfangs einen weissen Niederschlag von unterphosphorigsaurem Silberoxyd, welcher sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erwärmen, unter Abscheidung von metallischem Silber schwärzt; aus überschüssigem *Quecksilberchlorid* fällt unterphosphorige Säure, in der Kälte langsam, beim Erwärmen rascher, *Quecksilberchlorür*. Mit *Zink* und *verdünnter Schwefelsäure* zusammengebracht, liefert die unterphosphorige Säure Phosphorwasserstoff enthaltendes Wasserstoffgas (vergl. phosphorige Säure Seite 212).

Dritte Gruppe der anorganischen Säuren.

Säuren, welche weder durch Baryt- noch durch Silbersalze gefällt werden: Salpetersäure, Chlorsäure, (Ueberchlorsäure).

§. 159.

a. Salpetersäure (NO_3).

1. Die wasserfreie Salpetersäure krystallisirt in sechseckigen Prismen. Sie schmilzt bei $29,5^\circ$ und kocht ungefähr bei 45°C . (Deville). Das Salpetersäurehydrat ist eine farblose, wenn es Untersalpetersäure enthält, rothe, sehr ätzende, organische Substanzen rasch zerstörende, stickstoffhaltige Materien hochgelb färbende, an der Luft rauchende Flüssigkeit.

2. Die neutralen Salze der Salpetersäure sind sämmtlich in Wasser löslich; in Wasser unlöslich sind nur einige basische salpetersaure Verbindungen. In starker Glühhitze werden alle salpetersauren Salze zersetzt. Die mit alkalischer Basis liefern anfangs Sauerstoffgas und gehen in salpetrigsaure Salze über, später Sauerstoffgas und Stickgas, die anderen Sauerstoff und salpetrige oder Untersalpetersäure.

3. Wirft man ein salpetersaures Salz auf *glühende Kohlen* oder bringt man Kohle oder einen organischen Körper, z. B. Papier, zu einem schmelzenden salpetersauren Salz, so entsteht eine Verpuffung, das heisst, die Kohle verbrennt auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure mit lebhaftem Funkensprühen.

4. Mischt man ein salpetersaures Salz mit gepulvertem *Cyankalium* und erhitzt eine kleine Quantität des Gemenges auf Platinblech, so entsteht eine lebhaft, mit deutlicher Feuererscheinung und Knall verbundene Verpuffung. Diese Reaction lässt selbst sehr kleine Mengen salpetersaurer Salze erkennen.

5. Mengt man ein salpetersaures Salz mit *Kupferfeile* und erwärmt das Gemenge in einem Proberöhrchen mit concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich die Luft in dem Röhrchen gelbroth, indem sich das bei der Oxydation des Kupfers durch die Salpetersäure frei werdende Stickoxydgas mit dem Sauerstoff der Atmosphäre zu Untersalpetersäure vereinigt. Die Färbung ist am deutlichsten wahrnehmbar, wenn man der Länge nach durch das Röhrchen sieht.

6. Versetzt man die Auflösung eines salpetersauren Salzes mit dem gleichen Volumen concentrirter, von Salpetersäure und Untersalpetersäure freier *Schwefelsäure*, lässt erkalten und giesst alsdann eine concentrirte Lösung von *Eisenvitriol* darauf, so dass sich die Flüssigkeiten nicht mischen, so färbt sich die Berührungsschicht zuerst purpurfarben, später braun oder bei sehr kleinen Mengen von Salpetersäure röthlich. Mischt man die Flüssigkeiten, so entsteht eine bräunlich purpurrothe klare Flüssigkeit. — Die Salpetersäure wird nämlich von dem Eisenoxydul zersetzt, drei Fünftheile ihres Sauerstoffs treten zu dem Oxydul und verwandeln einen Theil desselben in Oxyd, das übrig bleibende Stickoxyd vereinigt sich mit dem noch nicht höher oxydirten Eisenoxydulsalz zu einer eigenthümlichen Verbindung, welche sich in Wasser mit braunschwarzer Farbe löst. — Bei Anwesenheit von seleniger Säure tritt eine ähnliche Reaction ein, mischt man aber die Flüssigkeit und lässt sie stehen, so scheidet sich rothes Selen daraus ab (Wittstock).

7. Kocht man in einem Proberöhrchen etwas Salzsäure, fügt einen oder zwei Tropfen ganz verdünnte *schwefelsaure Indigolösung* zu und kocht nochmals, so bleibt die Flüssigkeit (sofern die Salzsäure chlorfrei war) blau. Setzt man jetzt zu der schwach hellblauen Lösung ein salpetersaures Salz, fest oder gelöst, und erhitzt wiederum zum Kochen, so entfärbt sich die Flüssigkeit durch Zerstörung des Indigblaues. — Höchst empfindliche Reaction. Man beachte jedoch, dass andere Oxydationsmittel, namentlich freies Chlor, ebenfalls Entfärbung bewirken.

8. Löst man etwas *Brucin* in reiner concentrirter Schwefelsäure und fügt ein wenig einer Salpetersäure enthaltenden Flüssigkeit zu, so färbt sich die Lösung sofort prächtig roth. Diese Reaction ist ungemein empfindlich.

9. Löst man 1 Thl. Phenol in 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure, fügt 2 Thle. Wasser hinzu und bringt einen oder zwei Tropfen dieser Flüssigkeit zu einem festen salpetersauren Salz (z. B. dem Abdampfungsrückstande von einigen Tropfen eines ein salpetersaures Salz enthaltenden Brunnenwassers), so tritt in Folge der Bildung einer Nitroverbindung des Phenols eine röthlich braune Färbung ein, welche bei Zusatz von einem oder zwei Tropfen concentrirten Ammons durch Bildung nitrophenylsauren Ammons gelb, zuweilen aber auch erst vorübergehend grün wird. Sehr empfindliche Reaction (H. Sprengel).

10. Sehr kleine Mengen Salpetersäure lassen sich auch in der Art nachweisen, dass man die Salpetersäure zunächst zu salpetriger Säure

reducirt. Es kann dies auf nassem wie trockenem Wege geschehen; auf nassem, indem man die Lösung der Salpetersäure oder des salpetersauren Salzes mit feinzertheiltem Zink, am besten mit Zinkamalgam, einige Zeit erhitzt und dann abfiltrirt (Schönbein), — auf trockenem, indem man die zu prüfende Substanz mit reinem kohlensaurem Natron bei mässiger Hitze schmelzt, die erkaltete Masse mit Wasser auszieht und filtrirt. Bringt man nun das eine oder andere Filtrat mit Jodkaliumstärkekleister und verdünnter reiner Schwefelsäure zusammen, so bläut sich die Flüssigkeit durch Jodamylum, vergl. §. 158, 1.

§. 160.

b. Chlorsäure (ClO_5).

1. Die Chlorsäure ist in ihrer möglichst concentrirten Lösung eine farblose oder schwach gelbliche, öartige Flüssigkeit von schwachem, dem der Salpetersäure ähnlichen Geruche. Sie röthet Lackmus und bleicht es sodann. Im verdünnten Zustande ist sie farb- und geruchlos.

2. Die chlorsauren Salze sind sämmtlich in Wasser löslich. Beim Glühen derselben entweicht ihr gesamnter Sauerstoff, Chlormetalle bleiben zurück.

3. Mit *Kohle* oder einem organischen Körper erhitzt, verpuffen die chlorsauren Salze und zwar mit weit grösserer Heftigkeit als die salpetersauren.

4. Mengt man ein chlorsaures Salz mit *Cyankalium* und erhitzt das Gemenge auf Platinblech, so entsteht eine auch bei sehr kleinen Mengen mit starkem Knall und Feuererscheinung verbundene Verpuffung. Man mache den Versuch nur mit ganz kleinen Mengen.

5. Färbt man die Lösung eines chlorsauren Salzes mit etwas schwefelsaurer *Indigolösung* hellblau, fügt ein wenig verdünnte Schwefelsäure zu und tropft alsdann vorsichtig eine Auflösung von schwefligsaurem Natron ein, so verschwindet die Farbe des Indigos sogleich. — Die Ursache dieser eben so empfindlichen als charakteristischen Reaction ist die, dass die schweflige Säure der Chlorsäure Sauerstoff entzieht und somit Chlor oder eine niedrigere Oxydationsstufe desselben in Freiheit setzt, welche alsdann den Indigo entfärben.

6. Erwärmt man chlorsaure Salze mit mässig verdünnter *Salzsäure*, so setzen sich, am schnellsten beim Erwärmen, die Bestandtheile beider Säuren um, es bildet sich Wasser, Chlor und zweifach-chlorsaure chlorige Säure ($2\text{ClO}_5, \text{ClO}_3$). Das Proberöhrchen, in dem man den Versuch vornimmt, füllt sich dabei mit grüngelbem Gas von sehr unangenehmem, chlorähnlichem Geruch, die Salzsäure färbt sich grüngelb. Hat man die Salzsäure mit Indigolösung blau gefärbt, so wird, auch bei sehr geringen Mengen eines chlorsauren Salzes, das Indigblau sofort zerstört.

7. Bringt man in ein Uhrglas einige Tropfen *concentrirte Schwefelsäure* und fügt ein wenig chlorsaures Salz hinzu, so werden zwei Drittel

des Metalloxyds in schwefelsaures, ein Drittel in überchlorsaures Salz verwandelt; chlorsaure chlorige Säure wird frei und färbt die Schwefelsäure hochgelb. Ausserdem gibt sie sich auch durch ihren Geruch und die grünliche Farbe des Gases zu erkennen: $[3(\text{KO}, \text{ClO}_5) + 4(\text{HO}, \text{SO}_3) = 2(\text{KO}, \text{HO}, 2\text{SO}_3) + \text{KO}, \text{ClO}_7 + (\text{ClO}_5, \text{ClO}_3) + 2\text{HO}]$. Bei diesem Versuche muss Erwärmung vermieden und mit kleinen Mengen operirt werden, sonst erfolgt die Zersetzung leicht mit solcher Heftigkeit, dass eine Explosion entsteht.

§. 161.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Von den Reactionen, welche zur Erkennung der Salpetersäure angegeben worden sind, geben die mit Eisenvitriol und Schwefelsäure, die mit Kupferfeile und Schwefelsäure, die mit Brucin, die mit Phenol und auch die auf der Ueberführung in salpetrigsaures Salz beruhenden die sichersten Resultate; denn Verpuffung mit Kohle, Detonation mit Cyankalium, Entfärbung der Indigolösung erfolgt ja, wie angegeben worden, auch bei Anwesenheit von chlorsauren Verbindungen. Es haben diese letzteren Reactionen daher nur dann Werth, wenn keine Chlorsäure zugegen ist. Freie Salpetersäure erkennt man in einer Flüssigkeit, indem man sie in einem Porzellanschälchen im Wasserbade zur Trockne verdampft, nachdem man einige Federkielspäne hineingeworfen hat. Gelbfärbung derselben zeigt die Salpetersäure an (Runge). — Von der Gegenwart oder Abwesenheit der Chlorsäure überzeugt man sich, wenn andere Sauerstoffverbindungen des Chlors nicht vorhanden sind, am sichersten, wenn man die Probe unter Zusatz von kohlen-saurem Natron glüht und ihre Lösung alsdann mit salpetersaurem Silberoxyd prüft. War ein chlorsaures Salz zugegen, so ist es beim Glühen zu Chlormetall geworden, und man erhält jetzt einen Niederschlag von Chlorsilber. Diese Prüfung ist jedoch nur dann so einfach, wenn gleichzeitig kein Chlormetall zugegen ist. Ist dies der Fall, so muss salpetersaures Silberoxyd, so lange noch ein Niederschlag entsteht, zugesetzt und erst, nachdem dieser abfiltrirt ist, unter Zusatz reinen kohlen-sauren Natrons abgedampft und geglüht werden. In der Regel ist es jedoch nicht nothwendig, diesen umständlichen Weg einzuschlagen, indem schon die Reactionen mit concentrirter Schwefelsäure, sowie mit Indigo und schwefliger Säure, die Gegenwart der Chlorsäure mit völliger Sicherheit und zwar auch dann darthun lassen, wenn salpetersäure Salze zugegen sind. — Soll Salpetersäure neben einer grösseren Menge von Chlorsäure nachgewiesen werden, so versetzt man mit kohlen-saurem Natron im Ueberschuss, verdampft wenn nöthig, glüht den Rückstand mässig aber hinlänglich lange, so dass das chlorsaure Salz in Chlormetall übergeht, und prüft alsdann den Rückstand auf Salpetersäure, beziehungsweise salpetrige Säure.

§. 162.

Ueberchlorsäure (ClO_7). Die wasserfreie, reine Säure ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, auf Holzkohle getropft heftig explodirend, an der Luft dicke weisse Dämpfe bildend (Roscoe). Das Hydrat krystallisirt in Nadeln, die concentrirte wässerige Lösung ist schwer, ölig. Die verdünnte Lösung, destillirt, liefert erst Wasser, dann verdünnte, zuletzt concentrirte Säure. Alle überchlorsauren Salze sind in Wasser löslich, die meisten sind leicht löslich, alle werden beim Glühen zersetzt; die mit alkalischer Basis hinterlassen Chlormetalle unter Entwicklung von Sauerstoff. *Kalisalze* bewirken in nicht zu verdünnten Lösungen einen weissen, kryställinischen, in Wasser schwer, in Weingeist nicht löslichen Niederschlag von überchlorsaurem Kali (KO, ClO_7), *Baryt- und Silbersalze* werden nicht gefällt. Concentrirte Schwefelsäure zerlegt Ueberchlorsäure in der Kälte nicht, beim Erhitzen schwierig (Unterschied von Chlorsäure). Salzsäure, Salpetersäure und schweflige Säure zersetzen eine wässerige Lösung von Ueberchlorsäure oder überchlorsaurem Salz nicht, zuvor zugefügte Indigotinctur wird daher auch nicht entfärbt (Unterschied von allen übrigen Säuren des Chlors).

II. Organische Säuren.

Erste Gruppe.

Die Hydrate der Säuren der ersten Gruppe zerlegen sich beim Erhitzen ganz oder theilweise*), die Säuren werden beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure zersetzt**), ihre Kalksalze sind in Wasser unlöslich oder schwer löslich, die Lösungen ihrer neutralen Alkalisalze werden durch Eisenchlorid nicht gefällt: Oxalsäure, Weinsteinsäure, (Traubensäure), Citronensäure, Aepfelsäure.

§. 163.

a. Oxalsäure.

Ihre Reactionen sind schon oben §. 145 angegeben worden.

b. Weinsteinsäure ($2\text{HO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$).

1. Das Weinsteinsäurehydrat stellt farblose, luftbeständige, angenehm sauer schmeckende, in Wasser und Weingeist lösliche Krystalle dar. Beim Erhitzen auf 100°C . verliert es kein Wasser, bei 170°C . schmilzt es, bei höherer Temperatur verkohlt es unter Verbreitung eines ganz eigenthümlichen, höchst charakteristischen Geruches, welcher dem des gebrannten Zuckers ähnlich ist. Die wässerige Lösung der Weinsteinsäure, sowie auch die fast aller weinsteinsäuren Salze, lenkt die Polarisationssebene des Lichts zur Rechten ab. — Beim Erhitzen mit Salpetersäure zerfällt die Weinsteinsäure in Oxalsäure, Essigsäure und Zuckersäure.

*) Oxalsäurehydrat, vorsichtig erhitzt, sublimirt zum Theil unzersetzt. —

**) Die Zersetzung der Oxalsäure durch kochende Salpetersäure in Kohlensäure und Wasser erfolgt nur langsam.

2. Von den weinsteinsäuren Salzen lösen sich die mit alkalischer Basis, sowie die, welche Metalloxyde der dritten und vierten Gruppe enthalten, in Wasser. Im Wasserbade zur Syrupdicke eingedampft, scheidet die Lösung des weinsteinsäuren Eisenoxyds pulverförmiges basisches Salz ab. Alle in Wasser nicht löslichen Salze werden von Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure aufgenommen. Beim Glühen werden die weinsteinsäuren Salze unter Abscheidung von Kohle zerlegt und verbreiten dabei denselben Geruch wie die freie Säure.

3. Setzt man zu einer Auflösung von Weinsteinsäure oder zu der eines weinsteinsäuren Alkalis eine nicht zu grosse Menge *Eisenoxyd*-, oder *Thonerde*-Lösung und dann Ammon oder Kali, so tritt keine Fällung von Eisenoxyd oder Thonerde ein, da die gebildeten weinsteinsäuren Doppelsalze von Alkalien keine Zersetzung erleiden. Auch die Fällung mehrerer anderer Oxyde durch Alkalien wird von Weinsteinsäure verhindert.

4. Freie Weinsteinsäure gibt, mit einem *Kalisalz*, am besten mit essigsaurem Kali, vermischt, einen schwer löslichen Niederschlag von saurem weinsteinsäurem Kali. Dasselbe findet statt, wenn man zu einem in Wasser gelösten neutralen weinsteinsäuren Salz essigsaures Kali und freie Essigsäure setzt. Das saure weinsteinsäure Kali löst sich leicht in Alkalien und Mineralsäuren; Weinsteinsäure und Essigsäure befördern seine Löslichkeit in Wasser nicht. Die Abscheidung des Weinsteinniederschlags wird durch Umschütteln oder Reiben der Gefässwände ausserordentlich befördert. Soll die Reaction empfindlich sein, so concentrirt man die Weinsteinsäurelösung stark. Zusatz eines gleichen Volums Alkohol steigert die Empfindlichkeit. — Bei Anwesenheit von Borsäure tritt die Reaction nur ein, wenn man statt essigsauren Kalis Fluorkalium nimmt, hierdurch Fluorborkalium erzeugt und so der Bildung der leicht löslichen Verbindung von Borsäure, Weinsteinsäure und Kali vorbeugt (Barfoed).

5. *Chlorcalcium*, im Ueberschuss *) zugesetzt, fällt aus der Lösung neutraler weinsteinsäurer Salze weinsteinsäuren Kalk ($2\text{CaO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} + 8\text{aq.}$) als weissen Niederschlag. Bei Gegenwart von Ammonsalzen entsteht er erst nach einiger (oft erst nach längerer) Zeit; Schütteln oder Reiben der Gefässwände beschleunigt seine Abscheidung. Der Niederschlag ist oder wird wenigstens immer nach einiger Zeit krystallinisch, er löst sich in kalter, von Kohlensäure ziemlich freier und nicht zu verdünnter Kali- oder Natronlauge zur klaren Flüssigkeit auf. Wird dieselbe aber gekocht, so scheidet sich der gelöste weinsteinsäure Kalk in Gestalt eines gelatinösen Niederschlags aus. Beim Erkalten wird die Lösung wieder klar.

6. *Kalkwasser*, im Ueberschuss *) zugesetzt, erzeugt in den Lösungen neutraler weinsteinsäurer Salze, oder auch in der Lösung freier Weinsteinsäure, wenn es bis zur alkalischen Reaction zugesetzt wird, weisse,

*) Weinsteinsäures Kali oder Natron löst weinsteinsäuren Kalk (auch andere in Wasser unlösliche Salze, z. B. phosphorsauren Kalk, schwefelsauren Baryt etc.); es können daher die auf Ausscheidung weinsteinsäuren Kalks beruhenden Reactionen erst nach der Zersetzung der weinsteinsäuren Alkalien eintreten.

anfangs flockige, später krystallinisch werdende Niederschläge, welche, so lange sie noch flockig sind, sowohl von Weinsteinsäure, als auch von Salmiaklösung leicht und schnell aufgenommen werden. Aus diesen Lösungen scheidet sich der weinsteinsäure Kalk nach mehreren Stunden wieder in Form kleiner Krystalle an den Wänden des Gefässes ab.

7. *Gypslösung*, im Ueberschuss *) zugesetzt, erzeugt in einer Auflösung von Weinsteinsäure keinen Niederschlag, in der eines neutralen weinsteinsäuren Alkalis nach längerer Zeit einen geringen.

8. Uebergiesst man eine, wenn auch sehr geringe, Menge von weinsaurem Kalk mit Ammon, fügt ein kleines Stückchen krystallisirtes *salpetersaures Silberoxyd* hinzu und erhitzt langsam und allmählich, so überziehen sich die Wände des Röhrchens mit einem spiegelnden Ueberzug von metallischem Silber. Bei rascherem Erhitzen oder bei Anwendung von gelöstem salpetersaurem Silberoxyd scheidet sich das reducirte Silber pulverig aus (Arthur Casselmann).

9. *Essigsaures Bleioxyd* fällt die Auflösung der Weinsteinsäure und ihrer Salze weiss. Der Niederschlag ($2\text{PbO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$) löst sich leicht in Salpetersäure und Ammon.

10. *Salpetersaures Silberoxyd* fällt die freie Säure nicht, die neutralen Salze weiss. Der Niederschlag ($2\text{AgO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$) löst sich leicht in Salpetersäure und in Ammon; beim Kochen wird er durch reducirtes Silber schwarz.

11. Erhitzt man Weinsteinsäurehydrat oder ein weinsteinsäures Salz mit *Schwefelsäurehydrat*, so tritt fast gleichzeitig mit der Gasentwicklung Bräunung der Schwefelsäure ein.

§. 164.

c. Citronensäure ($3\text{HO}, \text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_{11}$).

1. Die krystallisirte Citronensäure, wie sie durch Abkühlung ihrer Lösung erhalten wird, hat die Formel: $3\text{HO}, \text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_{11} + 2\text{aq}$. Sie krystallisirt in farb- und geruchlosen, angenehm und stark sauer schmeckenden, wasserhellen Krystallen, löst sich mit Leichtigkeit in Wasser und Weingeist, verwittert langsam an der Luft, verliert bei 100°C . ihr Krystallwasser, bei stärkerem Erhitzen schmilzt sie und verkohlt dann unter Ausstossung stechender, saurer Dämpfe, deren Geruch von dem der verkohlenden Weinsteinsäure leicht zu unterscheiden ist. — Beim Erhitzen mit wenig Salpetersäure liefert die Citronensäure Oxalsäure und Essigsäure, beim Erhitzen mit viel Salpetersäure nur Essigsäure.

2. Die citronensauren Salze mit alkalischer Basis sind sowohl im neutralen, als auch im sauren Zustande in Wasser leicht löslich; es wird daher Citronensäurelösung durch essigsaures Kali nicht gefällt. Auch die Verbindungen der Citronensäure mit den Metalloxyden, welche schwache Basen sind, z. B. mit Eisenoxyd, lösen sich leicht in Wasser.

*) Vergleiche die Anmerkung auf Seite 237.

Im Wasserbade zur Syrupdicke abgedampft, scheidet die Lösung des citronensauren Eisenoxyds kein festes Salz ab. Die citronensauren Salze verhindern, ebenso und aus demselben Grunde wie die weinsteinsäuren, die Fällung des Eisenoxyds, der Thonerde u. s. w. durch Alkalien.

3. *Chlorcalcium* bewirkt in der Lösung der Citronensäure weder so, noch beim Kochen einen Niederschlag. Sättigt man aber die concentrirte und mit überschüssigem *) Chlorcalcium versetzte Lösung der Citronensäure mit Kali oder Natron, so entsteht sogleich ein Niederschlag von neutralem citronensaurem Kalk ($3 \text{CaO}, \text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_{11} + 4 \text{aq.}$), der in Kali unlöslich ist, von Salmiaklösung aber leicht aufgenommen wird. Wird diese Salmiak enthaltende Lösung gekocht, so scheidet sich citronensaurer Kalk von derselben Zusammensetzung als weisser, krystallinischer, nunmehr aber in Salmiak nicht mehr löslicher Niederschlag ab. — Sättigt man eine mit überschüssigem *) Chlorcalcium vermischte Citronensäurelösung mit Ammon, so entsteht in der Kälte erst nach vielstündigem Stehen ein Niederschlag. Kocht man aber die klare Flüssigkeit, so scheidet sich plötzlich citronensaurer Kalk mit den eben angeführten Eigenschaften ab. — Erhitzt man citronensauren Kalk mit Ammon und salpetersaurem Silberoxyd, so erfolgt keine oder nur eine geringe Reduction des Silbersalzes.

4. *Kalkwasser*, im Ueberschuss *) zugesetzt, bewirkt in der Lösung der Citronensäure oder eines citronensauren Salzes in der Kälte keinen Niederschlag. Erhitzt man aber die Lösung mit einem ziemlichen Ueberschuss von heiss bereitetem Kalkwasser andauernd zum Kochen, so entsteht ein weisser Niederschlag von citronensaurem Kalk, der beim Erkalten wieder grösstentheils verschwindet.

5. Setzt man zu einer Lösung von Citronensäure *essigsäures Bleioxyd* im Ueberschuss, so entsteht ein weisser Niederschlag von citronensaurem Bleioxyd ($3 \text{PbO}, \text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_{11}$), der sich — nach dem Auswaschen — in Ammon leicht löst.

6. *Salpetersaures Silberoxyd* fällt aus den Lösungen neutraler citronensaurer Alkalien citronensaures Silberoxyd ($3 \text{AgO}, \text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_{11}$) als weissen, flockigen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht schwärzt.

7. Erhitzt man Citronensäure oder eins ihrer Salze mit concentrirter *Schwefelsäure*, so entweicht am Anfange Kohlenoxydgas und Kohlensäure ohne gleichzeitige Schwärzung der Schwefelsäure; nach längerem Kochen jedoch wird die Lösung dunkel und es entweicht schweflige Säure.

*) Citronensaure Alkalien sind für viele in Wasser unlösliche Verbindungen (schwefelsauren Baryt, phosphorsauren und oxalsauren Kalk etc.) wirksame Lösungsmittel, daher gelingen die in 3. und 4. genannten, auf Ausscheidung citronensauren Kalks beruhenden Reactionen nur, wenn man so viel Chlorcalcium oder Kalk zufügt, dass alles anwesende citronensaure Alkali zersetzt wird.

§. 165.

d. Aepfelsäure ($2\text{H}_2\text{O}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_8$).

1. Das Aepfelsäurehydrat krystallisirt schwierig in krystallinischen Krusten, welche an der Luft zerfließen und von Wasser und Alkohol leicht aufgenommen werden. — Beim Erhitzen auf 150°C . geht das Aepfelsäurehydrat unter Abgabe von 2 Aeq. Wasser langsam in Fumarsäurehydrat ($2\text{H}_2\text{O}, \text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6$) über; beim Erhitzen auf 180°C . zerfällt es in Wasser, sich verflüchtigende Maleinsäure ($2\text{H}_2\text{O}, \text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6$) und zurückbleibende Fumarsäure ($2\text{H}_2\text{O}, \text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6$); steigt endlich die Temperatur über 200°C ., so verflüchtigt sich auch die Fumarsäure. Dieses Verhalten ist höchst charakteristisch. Nimmt man das Erhitzen in einem Löffelchen vor, so entwickeln sich unter Aufschäumen stechend saure Dämpfe; nimmt man es in einem Röhrchen vor, so verdichtet sich erst die Maleinsäure, später auch die Fumarsäure im kälteren Theile zu Krystallen. — Beim Erhitzen mit Salpetersäure liefert die Aepfelsäure unter Kohlensäureentwicklung leicht Oxalsäure.

2. Die Aepfelsäure bildet mit den meisten Basen in Wasser lösliche Salze. Das saure äpfelsaure Kali ist in Wasser nicht schwer löslich, es wird daher Aepfelsäurelösung durch essigsames Kali nicht gefällt. Die Aepfelsäure verhindert, wie die Weinsteinssäure, die Fällung des Eisenoxys u. s. w. durch Alkalien.

3. *Chlorcalcium*, im Ueberschuss zugesetzt, bewirkt in der Lösung der freien Aepfelsäure keinen Niederschlag. Auch nach dem Sättigen mit Ammon oder Natron entsteht kein solcher. Kocht man aber, so scheidet er sich, wenn die Lösung ganz concentrirt ist, aus. Löst man den niedergefallenen äpfelsauren Kalk ($2\text{CaO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_8 + 6\text{aq.}$) in ganz wenig Salzsäure, setzt Ammon zu und kocht, so scheidet er sich wieder aus; löst man ihn aber in etwas mehr Salzsäure, so scheidet er sich, nach Zusatz von überschüssigem Ammon, auch bei längerem Kochen nicht aus. Alkohol fällt ihn aus einer solchen Lösung sogleich. Mit Ammon und salpetersaurem Silberoxyd erhitzt, bewirkt der äpfelsaure Kalk keine oder fast keine Abscheidung von Silber.

4. *Kalkwasser* schlägt weder die freie, noch die gebundene Aepfelsäure nieder. Auch beim Kochen bleibt die Flüssigkeit, sofern das Kalkwasser mit siedendem Wasser bereitet war, vollkommen klar.

5. *Essigsames Bleioxyd* fällt aus der Lösung der Aepfelsäure und der äpfelsauren Salze äpfelsaures Bleioxyd ($2\text{PbO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_8 + 6\text{aq.}$) als weissen Niederschlag. Die Fällung ist am vollständigsten, wenn man die Flüssigkeit durch Ammon neutral macht, indem der Niederschlag in freier Aepfelsäure und Essigsäure, wie auch in Ammon etwas löslich ist. Erhitzt man die Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag suspendirt ist, zum Kochen, so löst sich ein Theil, der Rest schmilzt und gleicht alsdann unter Wasser geschmolzenem Harz. Diese Reaction ist nur dann deutlich, wenn man das äpfelsaure Bleioxyd ziemlich rein hat; ist es mit anderen Blei-

salzen gemengt, setzt man z. B. Ammon zu, bis die Flüssigkeit alkalisch ist, so tritt sie nicht oder nur unvollkommen ein.

6. *Salpetersaures Silberoxyd* fällt aus den Lösungen neutraler äpfelsaurer Alkalien äpfelsaures Silberoxyd als weissen, bei längerem Stehen oder beim Kochen ein wenig grau werdenden Niederschlag.

7. Wird Aepfelsäure mit concentrirter *Schwefelsäure* erhitzt, so entwickelt sich anfangs Kohlensäure und Kohlenoxydgas, dann wird die Flüssigkeit braun und schwarz, unter Entwicklung von schwefliger Säure.

§. 166.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Von den abgehandelten organischen Säuren ist die Oxalsäure dadurch charakterisirt, dass ihr Kalksalz aus seiner Lösung in Salzsäure sofort durch Ammon und auch durch essigsäures Natron gefällt wird, sowie dadurch, dass Gypslösung die freie Säure sogleich fällt. Die Weinsteinsäure zeichnet sich durch die Schwerlöslichkeit ihres sauren Kalisalzes, die Löslichkeit ihres Kalksalzes in kalter Natron- und Kalilauge, das Verhalten desselben zu Ammon und salpetersaurem Silberoxyd und den Geruch aus, den sie und ihre Salze beim Erhitzen verbreiten. Man entdeckt sie neben den anderen Säuren stets am sichersten mit Hülfe von essigsäurem Kali, beziehungsweise Fluorkalium (§. 163. 4.). Die Citronensäure wird am besten durch ihr Verhalten zu Kalkwasser oder zu Chlorealcium und Ammon bei Gegenwart von Salmiak erkannt, doch wird dabei stets die Abwesenheit oder die vorherige Abscheidung von Oxalsäure und Weinsteinsäure, sowie die Anwendung eines genügenden Ueberschusses von Kalkwasser oder Chlorealcium vorausgesetzt. Die Aepfelsäure wäre durch das Verhalten ihres Bleisalzes beim Erhitzen unter Wasser ganz gut gekennzeichnet, hätte diese Reaction grössere Empfindlichkeit und würde sie nicht so leicht durch die Anwesenheit anderer Säuren verhindert. Das sicherste Mittel, die Aepfelsäure zu erkennen, ist, sie durch Erhitzen in einer Glasröhre in Maleinsäure und Fumarsäure zu verwandeln; doch ist es hierzu erforderlich, reines Säurehydrat zu haben. Von der Citronensäure und Weinsteinsäure unterscheidet sich die Aepfelsäure auch dadurch, dass ihr Bleisalz in Ammon schwer löslich ist, während sich citronensaures und weinsteinsaures Bleioxyd mit grösster Leichtigkeit lösen. — Ist von den vier besprochenen Säuren nur eine in Lösung, so kann sie mit Kalkwasser leicht gefunden werden, denn Aepfelsäure wird gar nicht, Citronensäure erst beim Kochen, Weinsteinsäure und Oxalsäure schon in der Kälte gefällt; der durch Weinsteinsäure erzeugte Niederschlag löst sich bei Zusatz von Salmiak, der oxalsäure Kalk dagegen nicht. — Sind die vier Säuren zusammen in Lösung, so fällt man erst durch überschüssiges Chlorealcium und Ammon bei Gegenwart von Salmiak Oxalsäure und Wein-

steinsäure (der weinsteinsäure Kalk fällt unter diesen Verhältnissen erst nach längerer Zeit vollständig nieder, er lässt sich von oxalsäurem durch Behandlung mit Natronlauge trennen), sodann durch Kochen den citronensäuren Kalk, endlich durch Weingeist den äpfelsäuren. (Der durch Weingeist entstandene Kalkniederschlag kann niemals ohne Weiteres als äpfelsäurer Kalk betrachtet werden, denn auch schwefelsäurer Kalk und andere Kalksalze werden unter denselben Verhältnissen von Weingeist gefällt. Will man sich gegen Irrthum sicher stellen, so muss aus dem Kalksalz das Säurehydrat dargestellt werden. Man vollbringt dies, indem man den Kalkniederschlag in Essigsäure löst, Weingeist zufügt und, wenn nöthig, filtrirt. Das Filtrat fällt man mit essigsäurem Bleioxyd, neutralisirt mit Ammon, wäscht den Niederschlag aus, rührt ihn in Wasser, zerlegt durch Schwefelwasserstoff und verdampft das Filtrat zur Trockne.) — Soll wenig Citronen- oder Aepfelsäure neben viel Weinsteinsäure erkannt werden, so fälle man zunächst diese mit essigsäurem Kali unter Zusatz eines gleichen Volumens starken Alkohols. Im Filtrate lassen sich alsdann die anderen Säuren durch überschüssiges Chlorcalcium und Ammon vollständig niederschlagen, wenn man die Weingeistmenge noch etwas vermehrt.

§. 167.

Traubensäure ($2\text{H}_2\text{O}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$).

Die krystallisirte Traubensäure ist $2\text{H}_2\text{O}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} + 2\text{aq}$. Das Krystallwasser entweicht an der Luft langsam, bei 100°C . rasch (Unterschied von Weinsteinsäure). Zu Lösungsmitteln verhält sich die Traubensäure wie die Weinsteinsäure. — Die traubensäuren Salze zeigen ebenfalls ein dem der weinsteinsäuren sehr ähnliches Verhalten. In Wassergehalt, Form und Löslichkeit weichen jedoch manche von den entsprechenden weinsteinsäuren Salzen ab. Die wässerigen Lösungen der Traubensäure und ihrer Salze üben keine ablenkende Wirkung auf das polarisirte Licht. *Chlorcalcium* fällt aus den Lösungen der freien Säure wie ihrer Salze traubensäuren Kalk ($2\text{CaO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} + 8\text{aq}$) als weisses krystallinisches Pulver. Der Niederschlag wird aus seiner Lösung in Salzsäure durch Ammon sogleich oder doch sehr bald niedergeschlagen (Unterschied von Weinsteinsäure). Er löst sich in Kali- und Natronlauge und fällt beim Kochen nieder (Unterschied von Oxalsäure). *Kalkwasser* im Ueberschuss erzeugt sogleich einen weissen Niederschlag, der sich nicht in Salmiak löst (Unterschied von Weinsteinsäure). — *Gypslösung* bringt in einer Auflösung von Traubensäure sogleich keinen Niederschlag hervor (Unterschied von Oxalsäure), nach 10 bis 15 Minuten scheidet sich jedoch traubensäurer Kalk aus (Unterschied von Weinsteinsäure); in Auflösungen neutraler Salze entsteht der Niederschlag sogleich. — *Zn Kalisalzen* verhält sich die Traubensäure wie die Weinsteinsäure. Lässt man traubensäures Natron-Kali oder Natron-Ammon krystallisiren, so erhält man zwei Arten von Krystallen, welche sich wie Bild und Spiegelbild gleichen. Die einen enthalten gewöhnliche (rechts drehende) Weinsteinsäure, die anderen Antiweinsteinsäure, d. h. eine Säure, welche ganz mit der Weinsteinsäure übereinkommt, aber das polarisirte Licht links dreht. Löst man die zwei Arten von Krystallen wieder zusammen auf, so zeigt die Lösung wieder die Reactionen der Traubensäure.

Zweite Gruppe der organischen Säuren.

Die Hydrate der Säuren der zweiten Gruppe sind unverändert sublimirbar, sie werden beim Erhitzen mit Salpetersäure entweder nicht zersetzt (Bernsteinsäure), oder nur in Nitrosäure verwandelt (Benzoëssäure). Die Kalksalze sind in Wasser leicht löslich (Benzoëssäure) oder schwer löslich (Bernsteinsäure), die Lösungen der neutralen Alkalisalze werden durch Eisenchlorid gefällt: Bernsteinsäure, Benzoëssäure.

§. 168.

a. Bernsteinsäure ($2 \text{HO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6$).

1. Das Bernsteinsäurehydrat krystallisirt in farb- und geruchlosen, säulenförmigen oder auch tafelförmigen, in Wasser, Weingeist und Aether leicht, in Salpetersäure schwer löslichen Krystallen, welche geruchlos, von schwach saurem Geschmack und unter Zurücklassung von wenig Kohle flüchtig sind. Die officinelle, nach brenzlichem Oel riechende Säure hinterlässt einen etwas stärkeren kohligen Rückstand. Die Bernsteinsäure wird nicht zersetzt, wenn man sie mit Salpetersäure erhitzt, daher man sie durch halbstündiges Kochen damit, wobei etwa vorhandenes Bernsteinöl zerstört wird, leicht rein erhalten kann. Beim Sublimiren erhält man seidenglänzende Nadeln. Das Hydrat verliert dabei Wasser, so dass man nach mehrmaliger Sublimation zuletzt wasserfreie Säure erhält. An der Luft erhitzt, verbrennt die Bernsteinsäure mit blauer, nicht russender Flamme.

2. Die bernsteinsauren Salze werden beim Glühen zersetzt; die mit alkalischer oder alkalisch erdiger Base gehen dabei unter Kohleabscheidung in kohlen saure Verbindungen über. Von den bernsteinsauren Salzen sind die meisten in Wasser löslich.

3. Versetzt man eine neutrale Auflösung eines bernsteinsauren Alkalis mit *Chlorcalcium*, so entsteht kein Niederschlag; Alkohol bewirkt in der Lösung eine gelatinöse Fällung von bernsteinsaurem Kalk, die sich in Salmiaksolution leicht auflöst. Aus dieser Flüssigkeit schlägt mehr Alkohol den gelatinösen Niederschlag wieder nieder, — war sie aber sehr verdünnt, so entsteht anfangs keine Fällung, bald aber scheidet sich der bernsteinsaure Kalk ($2 \text{CaO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6 + 6 \text{aq.}$) krystallinisch aus.

4. *Eisenchlorid* bewirkt in einer Auflösung von neutralem bernsteinsaurem Alkali einen bräunlich blossrothen, voluminösen Niederschlag von bernsteinsaurem Eisenoxyd ($\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6$), während ein Drittel der Bernsteinsäure frei wird und einen Theil des Niederschlages in Lösung hält, wenn man warm abfiltrirt. Der Niederschlag löst sich leicht in Mineralsäuren, von Ammon wird er zersetzt, indem sich ein sehr basisches bernsteinsaures Eisenoxyd von minder voluminöser Beschaffenheit

abscheidet, während der grösste Theil der Bernsteinsäure als bernsteinsaures Ammon gelöst wird.

5. *Essigsaures Bleioxyd* erzeugt, tropfenweise zur Auflösung freier Bernsteinsäure oder bernsteinsaurer Alkalien gesetzt, einen weissen amorphen Niederschlag, der sich in überschüssiger Bernsteinsäure, in bernsteinsaurem Alkali sowie in Bleizuckerlösung sofort wieder löst, bald aber aus diesen Lösungen krystallinisch niederfällt. Dieser Niederschlag, neutrales bernsteinsaures Bleioxyd ($2\text{PbO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6$), löst sich in Wasser, Essigsäure, Bernsteinsäure und Bleizuckerlösung kaum, in Salpetersäure leicht, beim Behandeln mit Ammon geht er in ein basisches Salz ($6\text{PbO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6$) über.

6. Versetzt man eine Mischung von *Weingeist*, *Ammon* und *Chlorbaryumlösung* mit freier oder gebundener Bernsteinsäure, so entsteht ein weisser Niederschlag von bernsteinsaurem Baryt ($2\text{BaO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6$).

§. 169.

b. Benzoësäure ($\text{HO}, \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_3$).

1. Das Benzoësäurehydrat stellt im reinen Zustande geruchlose, weisse Blättchen oder Nadeln, oder auch nur ein krystallinisches Pulver dar. Beim Erhitzen schmilzt es und verflüchtigt sich dann vollständig, seine Dämpfe erzeugen ein ganz eigenthümliches Kratzen im Schlunde und reizen zum Husten; vorsichtig abgekühlt, verdichten sie sich zu glänzenden Nadeln. Entzündet brennen die Dämpfe der Säure mit leuchtender russender Flamme. Das gewöhnliche officinelle Benzoësäurehydrat riecht nach dem Benzoëharz und hinterlässt beim Erhitzen einen geringen kohligen Rückstand. Das Benzoësäurehydrat ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, von heissem Wasser und von Alkohol wird es ziemlich leicht aufgenommen. Eine gesättigte alkoholische Auflösung wird daher durch Wasser milchig getrübt.

2. Die benzoësauren Salze sind meistens in Wasser löslich, unlöslich sind nur diejenigen, welche schwache Basen, z. B. Eisenoxyd, enthalten. Die löslichen haben einen eigenthümlichen, reizenden Geschmack. Setzt man zu ihren concentrirten wässerigen Lösungen eine starke *Säure*, so wird die Benzoësäure in Freiheit gesetzt und scheidet sich als Hydrat in Gestalt eines blendend weissen, schwer löslichen Pulvers ab. Auf gleiche Weise wird die Benzoësäure aus ihren unlöslichen Salzen abgeschieden, wenn man diesen stärkere Säuren zusetzt, welche mit den Basen, an die die Benzoësäure gebunden war, lösliche Salze bilden.

3. *Eisenchlorid* fällt die Lösung freier Benzoësäure unvollständig, die eines neutralen benzoësauren Alkalis vollständig. Der Niederschlag von benzoësaurem Eisenoxyd [$2\text{Fe}_2\text{O}_3, 3(\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_3) + 15\text{aq.}$] ist voluminös, fleischfarben, in Wasser unlöslich, wird beim Behandeln mit Ammon in ähnlicher Weise zersetzt wie das bernsteinsaure Eisenoxyd,

unterscheidet sich von letzterem dadurch, dass er sich in wenig Salzsäure unter Abscheidung des grössten Theiles der Benzoësäure löst.

4. *Essigsaures Bleioxyd* schlägt freie Benzoësäure nicht, benzoësaure Salze mit alkalischer Basis aber flockig nieder. Der Niederschlag löst sich nicht in benzoësaurem Natron, wohl aber in einem Ueberschuss der Bleilösung.

5. Bringt man zu einer Mischung von *Weingeist*, *Ammon* und *Chlorbaryumlösung* oder *Chlorcalciumlösung* freie oder an ein Alkali gebundene Benzoësäure, so entsteht kein Niederschlag.

§. 170.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Die Bernstein- und Benzoësäure unterscheiden sich von einander durch die Farbe ihrer Eisenoxysalze, hauptsächlich aber dadurch, dass die Bernsteinsäure in Wasser leicht, die Benzoësäure dagegen schwer löslich ist, sowie auch durch ihr Verhalten zu Chlorbaryum, beziehungsweise Chlorcalcium und Alkohol. Die Bernsteinsäure ist meistens nicht vollkommen rein, daher sich ihre Anwesenheit oft durch den Geruch nach Bernsteinöl verräth.

Ein Erkennen beider Säuren neben einander wird, falls noch andere Säuren zugegen sind, bewerkstelligt, indem man mit Eisenchlorid fällt, den ausgewaschenen Niederschlag mit Ammon erwärmt, filtrirt, die Lösung bis auf einen kleinen Rest einengt und theils mit Salzsäure, theils mit Chlorbaryum und Alkohol versetzt.

Die Bernstein- und Benzoësäure verhindern die Ausfällung des Eisenoxys, der Thonerde u. s. w. durch Alkalien nicht.

Dritte Gruppe der organischen Säuren.

Die Hydrate der Säuren lassen sich mit Wasser überdestilliren (das Milchsäurehydrat freilich nur schwierig), die Kalksalze sind in Wasser leicht löslich, die Lösungen der neutralen Alkalisalze werden durch Eisenchlorid in der Kälte nicht gefällt: Essigsäure, Ameisensäure (Milchsäure, Propionsäure, Buttersäure).

§. 171.

a. Essigsäure ($\text{HO}, \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$).

1. Das Hydrat der Essigsäure stellt durchsichtige, blättrige Krystalle dar, welche bei $+ 17^\circ \text{C.}$ zu einer farblosen, eigenthümlich durchdringend riechenden, höchst sauer schmeckenden Flüssigkeit schmelzen. Sie verflüchtigt sich beim Erhitzen vollständig in stechend riechen-

den, entzündbaren, mit blauer Flamme brennenden Dämpfen. Mit Wasser ist sie in allen Verhältnissen mischbar. Solche Mischungen sind es, die man schlechthin Essigsäure nennt. Das Essigsäurehydrat löst sich auch in Weingeist.

2. Die essigsäuren Salze werden beim Glühen zerlegt. Unter den Zersetzungsproducten findet sich meistens Essigsäurehydrat, fast immer Aceton ($C_6H_6O_2$). Die mit alkalischer und alkalisch erdiger Basis verwandeln sich dabei in kohlensaure Salze. Von denen mit metallischer Basis lassen manche Metall, andere Oxyd zurück. Die Rückstände sind meist kohlehaltig. Fast alle essigsäuren Salze werden von Wasser und Weingeist aufgenommen; die meisten sind in Wasser leicht löslich, schwer löslich sind nur einige wenige. — Erhitzt man essigsäure Salze mit verdünnter Schwefelsäure in einem Destillirapparat, so erhält man die freie Essigsäure im Destillat.

3. Setzt man zu Essigsäure *Eisenchlorid* und sättigt die Säure fast mit Ammon, oder mischt man ein neutrales essigsäures Salz mit Eisenchlorid, so nimmt die Flüssigkeit von dem entstandenen essigsäuren Eisenoxyd eine tief dunkelrothe Färbung an. Beim Kochen wird sie, wenn überschüssiges essigsäures Salz vorhanden ist, farblos, indem sich alles Eisenoxyd als überbasisch essigsäures Salz in Gestalt braungelber Flocken niederschlägt. — Ammon fällt aus der Lösung des essigsäuren Eisenoxyds alles Eisenoxyd als Hydrat. — Bei Zusatz von Salzsäure wird eine durch essigsäures Eisenoxyd rothe Flüssigkeit gelb (Unterschied von Eisenrhodanid).

4. Neutrale essigsäure Salze, nicht aber freie etwas verdünnte Essigsäure, geben mit *salpetersaurem Silberoxyd* weisse, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche, krystallinische Niederschläge von essigsäurem Silberoxyd ($AgO, C_4H_3O_3$). In heissem Wasser löst sich dasselbe leichter, beim Erkalten der Lösung scheidet es sich in Gestalt sehr feiner Krystalle aus. Ammon nimmt es leicht auf, freie Essigsäure vermehrt die Löslichkeit in Wasser nicht.

5. *Salpetersaures Quecksilberoxydul* bewirkt in Essigsäure, leichter noch in essigsäuren Salzen, in Wasser und Essigsäure in der Kälte schwer lösliche, im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht lösliche, weisse, schuppig krystallinische Niederschläge von essigsäurem Quecksilberoxydul ($Hg_2O, C_4H_3O_3$). Beim Erhitzen mit Wasser werden sie gelöst, beim Erkalten scheiden sie sich wieder in Form kleiner Krystalle aus. Das essigsäure Quecksilberoxydul wird jedoch dabei theilweise zersetzt; Quecksilber scheidet sich metallisch aus und ertheilt dem Niederschlag eine graue Färbung. Kocht man anstatt mit Wasser mit verdünnter Essigsäure, so ist die Menge des sich abscheidenden metallischen Quecksilbers höchst gering.

6. *Quecksilberchlorid* mit Essigsäure oder einem essigsäuren Salze erhitzt, bewirkt keinen Niederschlag von Quecksilberchlorür.

7. Erwärmt man essigsäure Salze mit concentrirter *Schwefelsäure*, so entwickelt sich Essigsäurehydrat, welches an seinem stechenden Geruche zu erkennen ist. Erhitzt man die Salze mit einem Gemenge von etwa gleichen Raumtheilen concentrirter *Schwefelsäure* und *Alkohol*, so entwickelt sich Essigäther (C_4H_5O , $C_4H_3O_3$), dessen höchst charakteristischer lieblicher Geruch, der besonders beim Umschütteln der schon etwas erkalteten Mischung hervortritt, kaum und jedenfalls weit weniger als der stechende Geruch der freien Säure eine Verwechslung zulässt.

8. Erhitzt man verdünnte Essigsäure mit überschüssigem *Bleioxyd*, so löst sich ein Theil desselben zu basisch essigsaurem Bleioxyd auf. Die Flüssigkeit reagirt alkalisch; sie liefert beim Erkalten keine Krystalle.

§. 172.

b. Ameisensäure (HO , C_2HO_3).

1. Das Hydrat der Ameisensäure stellt eine farblose, wasserhelle, schwach rauchende Flüssigkeit dar von höchst durchdringendem, eigenthümlichem Geruche. Es krystallisirt unter $0^\circ C$. in blätterigen, farblosen Krystallen. Mit Wasser und Weingeist ist es in allen Verhältnissen mischbar. Beim Erwärmen verflüchtigt es sich vollständig. Die Dämpfe lassen sich entzünden und brennen mit blauer Flamme.

2. Die ameisen-sauren Salze hinterlassen beim Glühen, wie die entsprechenden essig-sauren Salze, entweder kohlen-saure Verbindungen, Oxyde oder Metalle; gleichzeitig scheidet sich Kohle ab, Kohlenwasserstoff, Kohlensäure und Wasser entweichen. Alle Verbindungen der Ameisensäure mit Basen lösen sich in Wasser, Alkohol nimmt nur manche auf.

3. Zu *Eisenchlorid* verhält sich die Ameisensäure wie die Essigsäure.

4. *Salpetersaures Silberoxyd* schlägt freie Ameisensäure nicht, ameisen-saure Alkalien nur in concentrirten Lösungen nieder. Der weisse, schwer lösliche, krystallinische Niederschlag von ameisen-saurem Silberoxyd (AgO , C_2HO_3) wird sehr bald dunkler, indem sich metallisches Silber ausscheidet. Nach längerem Stehen erfolgt die Reduction schon in der Kälte vollständig, erhitzt man aber die Flüssigkeit mit dem Niederschlage, so tritt sie sogleich ein. Dieselbe Reduction des Silberoxyds erfolgt auch dann, wenn die Lösung des ameisen-sauren Salzes so verdünnt war, dass kein Niederschlag entstand, oder wenn man freie Ameisensäure hatte. Sie erfolgt aber nicht bei Gegenwart von überschüssigem Ammon. Die Ameisensäure, welche man als eine Verbindung von Kohlenoxyd mit Wasser betrachten kann, entzieht hierbei dem Silberoxyd seinen Sauerstoff, es bildet sich Kohlensäure, welche entweicht, und Wasser; Metall wird abgeschieden.

5. *Salpetersaures Quecksilberoxydul* bewirkt in freier Ameisensäure keinen, in concentrirten Lösungen ameisen-saurer Alkalien einen weissen, schwer löslichen Niederschlag von ameisen-saurem Quecksilberoxy-

dul (Hg_2O , C_2HO_3). Derselbe wird nach sehr kurzer Zeit von ausgedehntem Quecksilber grau, nach längerem Stehen tritt schon in der Kälte, sogleich aber beim Erhitzen, vollständige Reduction ein. Es bildet sich hierbei ebenfalls Kohlensäure und Wasser. Die Reduction erfolgt, wie bei dem Silberoxyd, auch dann, wenn die Flüssigkeit so verdünnt ist, dass das ameisensaure Quecksilberoxydul gelöst bleibt, oder wenn man freie Ameisensäure hat.

6. Erwärmt man Ameisensäure oder ein ameisen-saures Alkali mit *Quecksilberchlorid* auf 60° bis 70°C ., so erhält man einen Niederschlag von Quecksilberchlorür. Freie Salzsäure wie auch etwas grössere Mengen alkalischer Chlormetalle verhindern die Reaction.

7. Wird Ameisensäure oder ein Salz derselben mit *concentrirter Schwefelsäure* erwärmt, so zerlegt sich erstere ohne Schwärzung der Flüssigkeit in Kohlenoxydgas, welches unter Aufbrausen entweicht und angezündet mit blauer Flamme brennt, und in Wasser. Die Schwefelsäure entzieht nämlich der Ameisensäure das zu ihrem Bestehen nothwendige Wasser oder Oxyd und veranlasst so eine Umsetzung ihrer Elemente ($\text{C}_2\text{HO}_3 = 2\text{CO} + \text{HO}$). Erhitzt man in einem Destillirapparat ameisensaure Salze mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man die freie Ameisensäure, welche meist schon an ihrem Geruch erkannt werden kann, im Destillat; erwärmt man mit einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Alkohol, so entwickelt sich Ameisenäther, der durch seinen eigenthümlichen, an den des Arracks erinnernden Geruch ausgezeichnet ist.

8. Erwärmt man verdünnte Ameisensäure mit überschüssigem Bleioxyd, so löst sich dies theilweise auf. Die Flüssigkeit reagirt alkalisch. Beim Erkalten der nöthigenfalls durch Eindampfen concentrirten Lösung scheidet sich das ameisensaure Bleioxyd (PbO , C_2HO_3) in glänzenden Säulchen oder Nadeln aus.

§. 173.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Die Essigsäure und Ameisensäure unterscheiden sich von den übrigen organischen Säuren dadurch leicht, dass sie mit Wasser überdestillirt werden können und mit Eisenoxyd lösliche neutrale Salze bilden, welche sich in Wasser mit blutrother Farbe lösen und beim Kochen zersetzt werden. Von einander unterscheiden sie sich durch den Geruch ihrer Hydrate und Aethylverbindungen, durch ihr Verhalten zu Silber- und Quecksilbersalzen, zu Bleioxyd, wie auch zu concentrirter Schwefelsäure. Eine Trennung der Essigsäure von der Ameisensäure gelingt, wenn man beide mit überschüssigem Silberoxyd oder Quecksilberoxyd erhitzt. Die Ameisensäure reducirt die Oxyde, indem sie selbst zerlegt wird; die Essigsäure bleibt mit denselben verbunden in Lösung.

§. 174.

Seltener vorkommende Säuren der dritten Gruppe der organischen Säuren.

1. **Milchsäure** ($2\text{HO}, \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_{10}$). In thierischen Flüssigkeiten, sauer gewordenen Pflanzenstoffen etc. Im reinen Zustande stellt das Milchsäurehydrat eine syrupdicke Flüssigkeit dar, geruchlos, von rein saurem, beissendem Geschmack. Sie liefert, langsam erhitzt, bei 130° Wasser mit etwas Milchsäurehydrat als Destillat, Milchsäure-Anhydrid ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_{10}$) zurücklassend, welches zwischen 250 und 300° in Kohlenoxyd, Kohlensäure, Lactid und andere Producte zerfällt. — Das Milchsäurehydrat löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether. Beim Kochen der wässerigen Lösung verflüchtigt sich etwas Milchsäure mit den Wasserdämpfen. Die milchsauren Salze sind alle in Wasser löslich, zum grösseren Theil schwer löslich; ähnlich verhalten sie sich zu Weingeist, in Aether sind alle unlöslich. Die Darstellung einiger derselben und die Beobachtung ihrer Form unter dem Mikroskop bieten die Mittel zur Erkennung der Milchsäure; am geeignetsten hierzu sind der milchsaure Kalk und das milchsaure Zinkoxyd. — Zur Darstellung des ersteren aus thierischen oder pflanzlichen Säften ist die folgende von Scherer angegebene Methode empfehlenswerth. Man verdünne die Flüssigkeit, wenn nöthig, mit Wasser, versetze mit Barytwasser und filtrire. Das Filtrat destillirt man (zur Entfernung flüchtiger Säuren) mit etwas Schwefelsäure, digerirt den Rückstand mit starkem Alkohol mehrere Tage hindurch, destillirt die saure Lösung mit etwas Kalkmilch, filtrirt noch warm von dem überschüssigen Kalk und schwefelsauren Kalk ab, leitet in das Filtrat Kohlensäure, erhitzt nochmals zum Kochen, filtrirt von dem gefällten kohlensauren Kalk ab, dampft die Flüssigkeit ein, erwärmt den Rückstand mit starkem Alkohol, filtrirt und lässt das neutrale Filtrat zum Absetzen des milchsauren Kalks mehrere Tage ruhig stehen. Ist so wenig Milchsäure zugegen, dass sich keine Krystalle ausscheiden, so verdampft man zur Syrupconsistenz, mischt starken Weingeist zu, lässt eine Zeit lang stehen, giesst oder filtrirt die weingeistige Lösung in ein verschliessbares Gefäss und setzt nach und nach eine kleine Menge Aether zu. Selbst Spuren von milchsaurem Kalk setzen sich hierdurch ab. — Der milchsaure Kalk erscheint unter dem Mikroskop in büschelförmig vereinigten Nadeln. Von den Büscheln sind immer zwei so mit ihren kurzen Stielen an einander gelagert, dass sie in einander übergehenden Pinseln gleichen. — Das milchsaure Zinkoxyd erscheint, nach schneller Ausscheidung, unter dem Mikroskop in Form kugeligter Nadelgruppen, bei langsamer Verdunstung seiner Lösung erhält man anfangs Krystalle, welche beiderseits abgestumpften Keulen gleichen. Diese Krystalle wachsen nach und nach, die beiden Enden verjüngen sich, während die Mitte häufig hervortritt (Funke).

2. **Propionsäure** ($\text{HO}, \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3$) und 3. **Buttersäure** ($\text{HO}, \text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3$). Die Propionsäure bildet sich unter sehr verschiedenen Umständen, findet sich namentlich in gegohrenen Flüssigkeiten. Das reine Säurehydrat krystallisirt in Blättchen, siedet bei 140 – 142°C , löst sich leicht in Wasser; über wässriger Phosphorsäure oder Chlorcalciumlösung schwimmt die Propionsäure als ölige Schicht. Sie riecht eigenthümlich, zugleich an Butter- und Essigsäure erinnernd, bei Destillation der wässerigen Lösung geht die Propionsäure in das Destillat über. Die Buttersäure kommt in thierischen und Pflanzenstoffen, namentlich auch in gegohrenen Flüssigkeiten der verschiedensten Art häufig vor. Das reine Hydrat ist eine farblose, bewegliche, ätzende, stark saure Flüssigkeit, von unangenehmem, an ranzige Butter und zugleich an Essigsäure erinnerndem Geruch, bei etwa 160°C . siedend. Es löst

sich in allen Verhältnissen in Wasser und Alkohol; aus der concentrirten wässrigen Lösung wird es durch Chlorcalcium, concentrirte Säuren etc. in Gestalt eines dünnflüssigen Oeles abgeschieden. Die wässrige Lösung der Buttersäure lässt den Geruch der letzteren besonders scharf hervortreten; bei der Destillation geht die Säure mit den Wasserdämpfen über.

Propionsäure und Buttersäure kommen in gegohrenen Flüssigkeiten, im Guano, in manchen Mineralwassern mit einander und neben Ameisensäure und Essigsäure vor. Man kann alsdann folgendermaassen verfahren, um die einzelnen Säuren nachzuweisen. Man destillirt die mit Schwefelsäure angesäuerte, mit Wasser hinlänglich verdünnte Substanz, sättigt das Destillat mit Barytwasser, verdampft zur Trockne und behandelt den Rückstand wiederholt mit kochendem Alkohol von 85 Proc. Es bleibt alsdann zurück der ameisensaure Baryt und ein Theil des essigsauren, es löst sich der Rest des essigsauren, der propion- und buttersauren. Man verdampft die weingeistige Lösung, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, zersetzt vorsichtig mit schwefelsaurem Silberoxyd, kocht, filtrirt und lässt die Flüssigkeit (in welcher eher etwas unzersetztes Barytsalz als schwefelsaures Silberoxyd vorhanden sein soll) unter dem Exsiccator verdunsten. Die zuerst, die später und die zuletzt entstehenden Krystalle nimmt man heraus und stellt ihre Natur fest. Das essigsaure Silberoxyd liefert in concentrirter Schwefelsäure gelöst, Essigsäuregeruch und keine Oeltröpfchen; das propion- und buttersaure entwickeln den den Säuren eigenthümlichen Geruch und liefern Oeltröpfchen (bei kleinen Mengen nur unter dem Mikroskop zu erkennen). Die sichere Unterscheidung der Propion- von der Buttersäure lässt sich nur bewerkstelligen, indem man den Silbergehalt der getrennten Silber-salze ermittelt und hierdurch das Atomgewicht der Säuren feststellt. — Ist neben wenig butter- und propionsaurem Baryt viel essigsaurer in Lösung gegangen, so fällt man aus der wässrigen Lösung der in Weingeist löslichen Barytsalze zunächst durch Schwefelsäure den Baryt genau aus, neutralisirt die Hälfte der sauren Flüssigkeit mit Natron, fügt die andere Hälfte zu, destillirt, sättigt das Destillat, in welchem nun die Propion- und Buttersäure vorzugsweise enthalten sind, mit Baryt, zersetzt nun mit schwefelsaurem Silberoxyd und verfährt überhaupt wie oben.