

ZWEITE ABTHEILUNG.

SYSTEMATISCHER GANG

DER

QUALITATIVEN CHEMISCHEN
ANALYSE.

This image shows a blank, aged, cream-colored page, likely an endpaper or flyleaf of a book. The paper has a slightly textured appearance with some minor discoloration and a dark horizontal stain near the bottom edge. A small, faint mark is visible near the top center. The page is set against a dark background.

Ueber

den Gang einer qualitativen Analyse

im Allgemeinen

und über

den Plan der vorliegenden zweiten Abtheilung

insbesondere.

Wenn man die Reagentien und das Verhalten der Körper zu denselben kennt, so ist man im Stande, sogleich zu unterscheiden, ob irgend eine einfache Verbindung, deren physikalische Eigenschaften einen Schluss auf ihre Natur gestatten, das wirklich ist, wofür man sie hält. Einige einfache Reactionen lehren uns z. B., dass ein Körper, den wir für Kalkspath halten, in der That kohlensaurer Kalk, einer, den wir für Gyps halten, wirklich schwefelsaurer Kalk sei. Ebenso genügen diese Kenntnisse gewöhnlich, um zu ermitteln, ob in irgend einer zusammengesetzten Substanz ein gewisser Körper vorhanden oder nicht vorhanden ist, ob also z. B. ein weisses Pulver Quecksilberchlorür enthält oder nicht. Handelt es sich aber darum, die chemische Natur eines uns völlig unbekannten Körpers darzuthun, sollen alle Bestandtheile eines Gemenges oder einer chemischen Verbindung aufgefunden werden, will man den Beweis liefern, dass ausser den aufgefundenen Stoffen durchaus keine weiteren vorhanden sein können, ist demnach von einer vollständigen qualitativen Analyse die Rede, so muss sich zu der Kenntniss der Reagentien und zu der des Verhaltens der einzelnen Körper zu denselben nothwendig die eines bestimmten systematischen Verfahrens bei der Analyse gesellen; das heisst, wir müssen wissen, in welcher Reihenfolge wir Lösungsmittel, allgemeine und besondere Reagentien anzuwenden haben, um sowohl von der Abwesenheit aller nicht gegenwärtigen Körper schnell überzeugt zu werden, als auch um die wirklich vorhandenen bald und sicher zu erkennen. — Fehlt uns die Kenntniss eines solchen systematischen Ganges, oder sagen wir uns, in der Hoffnung schneller zum Ziele zu kommen, bei Untersuchungen von jeder Methode los, so wird das Analysiren, we-

nigstens in der Hand des Anfängers, ein Herumrathen, und die erhaltenen Resultate sind nicht mehr Ergebnisse wissenschaftlicher Berechnung, sondern Sache des bald günstigen, bald ungünstigen Zufalls.

Eine bestimmte Methode muss demnach jeder Analyse zu Grunde liegen; es ist aber keineswegs nöthig, dass diese immer eine und dieselbe sei. Im Gegentheile, Uebung, Nachdenken und Betrachtung der Umstände führen uns in verschiedenen Fällen meist zu verschiedenen Methoden. Alle aber kommen darin überein, dass die vorhandenen oder vorauszusetzenden Stoffe erst in gewisse Gruppen getheilt, die in die verschiedenen Gruppen gehörenden Körper alsdann weiter unterschieden und zuletzt einzeln erkannt werden müssen. — Die Verschiedenheit der Methoden aber ist theils in der Reihenfolge, in welcher die Reagentien angewendet werden, theils in ihrer Auswahl begründet.

Um nun zu dem Standpunkte zu gelangen, selbstständige Methoden zur Analyse entwerfen zu können, muss man sich zuvor mit einem, durch die Erfahrung geprüften, allen irgend möglichen Fällen angepassten Gange ganz und gar vertraut machen, damit man in der Folge bei erlangter Uebung durch eigene Ueberlegung zu finden vermag, in welchen Fällen diese oder jene Modification der allgemeinen Methode etwa schneller oder leichter zum Ziele führe.

Die Darlegung eines solchen, allen Fällen angepassten, möglichst sicheren und einfachen, durch die Erfahrung erprobten und bewährten Ganges ist der Gegenstand des ersten Abschnittes dieser zweiten Abtheilung.

Die Elemente und Verbindungen, welche darin umfasst werden, sind dieselben, welche in dem propädeutischen Theile aufgeführt worden sind (mit Ausnahme der daselbst in kürzerer Fassung und kleinerer Schrift aufgeführten).

Die Art der Darlegung ist eine zur praktischen Untersuchung unmittelbar anleitende, so zwar, dass jeder richtig Beobachtende den vorgezeichneten Weg nicht verfehlen kann, sondern — auf demselben fortschreitend — rasch und sicher zum Ziele gelangen muss.

Dieser erste Abschnitt zerfällt in folgende Unterabtheilungen:

1. Einleitende Prüfung,
2. Auflösung,
3. Eigentliche Untersuchung.

Die letztere aber zerfällt wieder in die Untersuchung von Verbindungen, in welchen nur eine Basis und eine Säure vorausgesetzt wird, und in die von Gemengen oder Verbindungen, in welchen alle hier in Betracht kommenden Körper als gegenwärtig angenommen werden. In Bezug auf die letztere muss bemerkt werden, dass man, wenn die einleitende Prüfung nicht von der Abwesenheit bestimmter Körpergruppen die gewisseste Ueberzeugung gegeben hat, ohne Gefahr, einen oder mehrere Stoffe zu übersehen, keinen Paragraphen, auf welchen in Folge der sich zeigenden Erscheinungen hingewiesen wird, übergehen darf. — Will man

eine Verbindung oder ein Gemenge nicht auf alle Bestandtheile, sondern nur auf gewisse Stoffe prüfen, so findet man leicht, welche Nummern alsdann in Betracht zu ziehen sind.

Da zur Aufstellung eines solchen systematischen Verfahrens Voraussetzung aller möglichen Umstände nothwendig ist, so ergibt sich von selbst, dass die in den Kreis unserer Betrachtung aufgenommenen Körper zwar in allen beliebigen Mischungen und Gemengen unter sich, aber frei von fremdartigen organischen Stoffen angenommen werden mussten, indem durch solche viele Reactionen verdeckt, andere mannigfach modificirt werden.

Wenngleich nun der allgemeine analytische Gang so eingerichtet ist, dass er auf alle möglichen Fälle passt, so ist es doch in manchen speciellen Fällen zweckmässiger oder fördernder, denselben abzuändern. Zuweilen wird auch eine vorbereitende Behandlung der Substanz erfordert, ehe sich der allgemeine Gang anwenden lässt; wie dies namentlich bei Anwesenheit färbender, schleimiger organischer Materien der Fall ist. — Um nun auch für diese besonderen Fälle nicht ohne Anleitung zu lassen, habe ich im zweiten Abschnitte der zweiten Abtheilung einige wichtige und häufig vorkommende Beispiele aufgeführt und das bei ihrer Analyse einzuhaltende Verfahren ausführlich beschrieben. Man wird an mehreren derselben leicht erkennen können, wie sich der allgemeine Gang vereinfacht, wenn der Kreis der Körper enger wird, auf welche bei der Analyse Rücksicht zu nehmen ist.

Da endlich ein erfolgreiches und verständiges Analysiren nur möglich ist, wenn der Arbeitende eine genaue Kenntniss der Gründe hat, worauf die Scheidung und Erkennung der Körper beruht, und sich daher stets Rechenschaft zu geben weiss, warum bei dem Gange der Untersuchung dies oder jenes Reagens in der oder jener Reihenfolge angewendet wird, so habe ich im dritten Abschnitte der zweiten Abtheilung eine Erklärung und Auseinandersetzung des allgemeinen analytischen Ganges, sowie auch mancherlei Zusätze zum praktischen Verfahren gegeben. — Da dieser Abschnitt demnach der Schlüssel zu dem ersten und zweiten ist, so empfehle ich dringend, sich mit demselben bald und gründlich bekannt zu machen. — Ich habe dieser theoretischen Erläuterung einen besonderen Abschnitt gewidmet, weil sie im Zusammenhang am besten verstanden wird; auch würde durch zu häufige erklärende Einschaltungen und Zusätze die Uebersichtlichkeit der Darstellung des praktischen Verfahrens wesentlich beeinträchtigt worden sein.

In diesem dritten Abschnitte habe ich auch Gelegenheit genommen, darauf aufmerksam zu machen, in welchen Rückständen, Lösungen, Niederschlägen etc., welche bei dem systematischen Gange der Analyse erhalten werden, man die seltener vorkommenden Elemente zu suchen hat, und wie bei Untersuchungen, bei denen man erwarten kann, denselben zu begegnen, zu verfahren ist, um auch diese Körper in systematischer Weise und sicher zu finden.

Erster Abschnitt.

Praktisches Verfahren,
allgemeiner Gang.

I. Einleitende Prüfung*).

§. 175.

Man beobachtet vor Allem die äusseren, sinnlich wahrnehmbaren ¹ Eigenschaften der zu untersuchenden Substanz: Farbe, Form, Härte, Schwere, Geruch u. s. w., da sich daraus oft mancher Schluss ziehen lässt. Ehe man weiter verfährt, ist wohl zu berücksichtigen, wie viel des zu untersuchenden Körpers zu Gebote steht, weil man schon jetzt die Quantitäten, welche man zur einleitenden Prüfung verwenden darf, darnach beurtheilen muss. Sparsamkeit ohne Uebertreibung ist, auch wenn man den Körper in Pfunden hätte, zur Gewöhnung anzurathen; Gesetz aber muss es sein, stets nur einen Theil der Substanz zur Untersuchung zu verwenden, einen anderen aber, wenn auch kleineren, für unvorhergesehene Fälle und zu bestätigenden Versuchen aufzubewahren.

A. Der zu untersuchende Körper ist fest.

I. Er ist weder ein regulinisches Metall, noch eine Legirung.

§. 176.

1. Ist die Substanz pulverförmig oder klein krystallisirt, so ist sie zur ² Untersuchung geeignet; ist sie in grösseren Krystallen oder in festen

*) Vrgl. hierzu die Bemerkungen im dritten Abschnitte der zweiten Abtheilung. —

**) Diese am Rande stehenden Zahlen haben den Zweck bei Hinweisen von einem Ort des Ganges zum anderen das Nachschlagen zu erleichtern.

Stücken, so muss vorher ein Theil derselben, wenn es möglich ist, fein zerrieben werden. Es kann dies bei weicheren Körpern in einem Porzellanmörser geschehen; härtere dagegen zerschlägt man zuerst in einem Stahlmörser oder auf einem Stahlamboss in kleinere Stückchen und zerreibt diese alsdann in einem Achatmörser.

2. Man erhitzt etwas des Pulvers in einem etwa 6 Centimeter 3
langen, 5 Millimeter weiten, am einen Ende zugeschmolze-
nen Glasröhrchen, anfangs mässig über der Weingeist- oder Gas-
lampe, später stark in der durch Anwendung eines Schornsteines im
Hitzgrade gesteigerten Gasflamme oder in der Löthrohrflamme. Die
stattfindenden Erscheinungen lassen über die Natur des Körpers Man-
ches mit Sicherheit schliessen, Anderes mit Wahrscheinlichkeit fol-
gern. Diejenigen, auf welche man vornehmlich zu achten hat, fasse
ich unter folgenden Ueberschriften zusammen, von denen bei einem
und demselben Körper öfters mehrere zu beachten sind.

- a. Der Körper bleibt unverändert: keine organischen Substanzen, 4
keine wasserhaltigen Salze, keine leicht schmelzbaren Stoffe, keine
flüchtigen Körper (mit Ausnahme von Kohlensäure, da bei deren
Entweichen oft keine sichtbare Veränderung eintritt).

Der Körper ändert, ohne in mässiger Hitze zu schmelzen, 5
seine Farbe. Aus Weiss in Gelb, beim Erkalten wieder weiss
werdend, deutet auf Zinkoxyd, — aus Weiss in Gelbbraun, beim
Erkalten schmutzig hellgelb werdend, deutet auf Zinnoxid, —
aus Weiss oder Röthlichgelb in Braunroth, beim Erkalten gelb
bleibend, in Rothglühhitze schmelzbar, deutet auf Bleioxyd, —
aus Weiss oder Blassgelb in Pomeranzengelb bis Rothbraun, erkal-
tet blassgelb, in starker Rothglühhitze schmelzend, deutet auf Wis-
muthoxyd, — aus Braunroth in Schwarz, beim Erkalten wieder
braunroth, deutet auf Eisenoxyd, — aus Gelb in Dunkeloranger,
in starker Hitze schmelzbar, deutet auf neutrales chromsaures
Kali etc.

- c. Der Körper schmilzt ohne Ausstossung von Wasser- 6
dämpfen. Entwickelt sich bei starkem Erhitzen ein Gas (Sauer-
stoff) und verbrennt ein hineingeworfenes Kohlensplitterchen mit
Heftigkeit, so werden dadurch salpetersaure oder chloresaurer
Salze angedeutet.

- d. Es entweicht Wasser, welches sich im kälteren Theile des 7
Röhrchens verdichtet: deutet α . auf Krystallwasser ent-
haltende Körper (in dem Falle schmelzen dieselben in der Re-
gel leicht und werden nach dem Entweichen des Wassers wieder
fest; manche schwellen, indem sie ihr Wasser abgeben, bedeutend
auf, z. B. Borax, Alaun), oder β . auf zersetzbarer Hydrate (die Kör-
per schmelzen dann öfters nicht), oder γ . auf wasserfreie Salze,
welche zwischen ihren Lamellen Wasser mechanisch einge-

geschlossen haben (die Körper decrepitiren alsdann), oder δ . auf Körper, denen Feuchtigkeit äusserlich anhaftet.

Die im Röhrchen verdichteten Wassertropfen untersucht man auf ihre Reaction. Ist dieselbe alkalisch, so wird dadurch Ammon, ist sie sauer, eine flüchtige Säure (Schwefelsäure, schweflige Säure, Fluorwasserstoffsäure, Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure, Salpetersäure etc.) angezeigt.

- e. Es entweichen Gase oder Dämpfe. Man beachtet, ob sie eine Farbe, Geruch, saure oder alkalische Reaction haben, ob sie brennbar sind etc.
 - aa. Sauerstoff deutet auf Hyperoxyde, chlorsaure, salpetersaure etc. Salze. Ein glimmendes Spänchen entzündet sich im Gasstrom.
 - bb. Schweflige Säure. Dieselbe entsteht öfters durch Zersetzung von schwefelsauren Salzen; sie ist am Geruch und der sauren Reaction erkennbar.
 - cc. Untersalpetersäure, aus der Zersetzung salpetersaurer Salze, namentlich solcher mit schweren Metalloxyden, entstammend, an der braunrothen Farbe und an dem Geruch der Dämpfe kenntlich.
 - dd. Kohlensäure, deutet auf in der Hitze zersetzbare kohlen-saure Salze, oder auch auf oxalsäure Salze mit reducirbaren Metalloxyden, z. B. oxalsäures Kupferoxyd. Das Gas ist farb- und geruchlos, nicht brennbar. Ein an einem Uhrglase haftender Tropfen Kalkwasser, dem Gasstrom ausgesetzt, trübt sich.
 - ee. Kohlenoxydgas, deutet auf oxalsäure, auch auf ameisen-saure Salze. Das Gas brennt blau. Bei oxalsäuren Salzen ist das Kohlenoxydgas öfters, z. B. bei oxalsaurer Magnesia, mit Kohlensäure gemischt, daher schwerer zu entzünden; bei ameisen-säuren Salzen tritt merkliche Verkohlung ein. Erstere entwickeln, auf dem Uhrglase mit Braunstein, ein wenig Wasser und etwas concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, Kohlensäure, letztere nicht.
 - ff. Cyan, deutet auf in der Hitze zersetzbare Cyanverbindungen, z. B. Cyanquecksilber. Das Gas ist an seinem Geruche und — wenn es ziemlich rein ist — daran kenntlich, dass es mit carmoisinrother Flamme brennt.
 - gg. Schwefelwasserstoff, deutet auf wasserhaltige Schwefelverbindungen, am Geruche leicht erkennbar.
 - hh. Ammoniak, aus der Zersetzung von Ammonsalzen oder auch von Cyanverbindungen oder stickstoffhaltigen organischen Ma-terien hervorgehend, in welch' letzteren Fällen Bräunung oder Verkohlung eintritt, und mit dem Ammoniak entweder Cyan oder stinkende brenzliche Oele entweichen.

- f. Es bildet sich ein Sublimat, Anwesenheit flüchtiger Körper. 9
Folgende sind es, denen man häufiger begegnen wird:
- aa. Schwefel. Aus Gemengen oder manchen Schwefelmetallen entbunden. — Sublimirt in rothbraunen Tropfen, welche erkaltet fest und gelb oder gelbbraun werden.
 - bb. Ammonsalze bilden weisse Sublimate, entwickeln, mit etwas Soda und einem Tropfen Wasser auf dem Platinblech erwärmt, Ammoniak.
 - cc. Quecksilber und Verbindungen desselben. — Das metallische Quecksilber bildet Kügelchen, das Schwefelquecksilber ist schwarz, gerieben roth, das Quecksilberchlorid schmilzt, ehe es sich verflüchtigt, das Quecksilberchlorür sublimirt, ohne zuvor zu schmelzen, das Sublimat ist heiss von gelber Farbe, erkaltet weiss, — das rothe Quecksilberjodid gibt ein gelbes Sublimat.
 - dd. Arsen und Verbindungen desselben. Das metallische Arsen bildet den bekannten Spiegel, die arsenige Säure glänzende Kryställchen, die Schwefelverbindungen des Arsens bilden heiss rothgelbe, erkaltet gelbe Sublimate.
 - ee. Antimonoxyd schmilzt zur gelben Flüssigkeit, bevor es sublimirt. Das Sublimat besteht aus glänzenden Nadeln.
 - ff. Benzoësäure und Bernsteinsäure, die officinellen, nicht ganz reinen Säuren sind am Geruch der Dämpfe erkenntlich.
 - gg. Oxalsäurehydrat, weisses krystallinisches Sublimat, dicke, zum Husten reizende Dämpfe im Röhrchen. Eine kleine Probe auf Platinblech mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure erwärmt, bewirkt reichliche Gasentwicklung.
- g. Es tritt Verkohlung ein: organische Substanzen. Es entwickeln 10
sich dann immer auch Gase, bei essigsauren Salzen Aceton, und Wasser, welches letztere sauer oder alkalisch reagirt. Braust der Rückstand mit Säuren übergossen, während der ursprüngliche Körper diese Erscheinung nicht zeigt, so deutet dies auf, an Alkalien oder alkalische Erden gebundene, organische Säuren. — Salze, welche leicht reducirbare Metalloxyde in Verbindung mit organischen Säuren enthalten, hinterlassen oft regulinische Metalle, z. B. essigsaures Kupferoxyd, und in Folge dessen, d. h. in Folge der Verbrennung des Kohlenstoffs auf Kosten des Sauerstoffs der Oxyde, wenig oder auch keine Kohle.
3. Man bringt einen kleinen Theil des Körpers in ein Kohlen- 11
grübchen und richtet die innere Löthrohrflamme darauf.
Da sich hierbei die Vorgänge grösstentheils wiederholen, welche man beim Erhitzen in der Glasröhre bereits wahrgenommen hat, so werden nur die dieser Behandlung eigenthümlichen hier aufgeführt.

Entwickelt sich bei dem Anblasen auf der Kohle schweflige Säure, so wird dadurch in der Regel ein Schwefelmetall angezeigt.

Folgende Erscheinungen sind es, aus denen man einigermaassen sichere Schlüsse ziehen kann:

- a. Der Körper schmilzt und zieht sich in die Kohle oder bildet eine Perle im Grübchen, ohne gleichzeitigen Beschlag: deutet vorzugsweise auf Salze der Alkalien. 12
- b. Es bleibt ein unschmelzbarer, weisser Rückstand auf der Kohle, entweder sogleich oder nach vorhergegangenem Schmelzen im Krystallwasser; deutet besonders auf Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia, Thonerde, Zinkoxyd (erscheint heiss gelb) und Kieselsäure. — Von diesen zeichnen sich Strontian, Kalk, Magnesia und Zinkoxyd durch ein sehr helles Leuchten in der Löthrohrflamme aus. Man bringt auf die geglühte weisse Masse ein Tröpfchen salpetersaure Kobaltlösung und erhitzt wieder stark. Schön blaue Färbung deutet auf Thonerde, grüne zeigt Zinkoxyd an. Bei Gegenwart von Kieselsäure sowie von manchen Phosphaten alkalischer Erden entsteht auch eine schwächere oder stärkere blaue Färbung, was zu beachten. 13

Im Falle a. oder b. kann man, um die Vorprüfung auf Alkalien und alkalische Erden zu vervollständigen, eine Prüfung mittelst der Flammenfärbung vornehmen. Man befestigt zu dem Ende ein wenig der Substanz an dem Oehr eines feinen Platindrahtes, befeuchtet wiederholt mit Schwefelsäure, trocknet vorsichtig in der Nähe des Flammenrandes und bringt in den Schmelzraum der Bunsen'schen Gasflamme. Es treten dann zuerst die durch Alkalien verursachten Flammenfärbungen, später — nach deren Verdampfen — die von Baryt, und endlich — nach dem Befeuchten mit Salzsäure — die von Strontian oder Kalk herrührenden auf. In Betreff des Näheren vergl. §. 92 und §. 99.

- c. Es bleibt ein Rückstand von anderer Farbe, es erfolgt eine Metallreduction oder es bildet sich ein Beschlag. Man mengt etwas des Pulvers mit kohlensaurem Natron, erhitzt auf Kohle in der Reductionsflamme und beachtet sowohl den Rückstand im Grübchen als den Beschlag an der Kohle. 14
- α. Man erhält nach gutem Blasen ein Metallkorn, ohne dass sich die Kohle beschlägt: deutet auf Gold oder Kupfer. Letzteres gibt sich zugleich durch Grünfärbung der Flamme zu erkennen. — Platin-, Eisen-, Kobalt- und Nickel-Oxyde werden zwar gleichfalls reducirt, liefern aber keine Metallkörner. 15
- β. Es bildet sich zugleich mit einem Metallkorn oder auch ohne ein solches ein Beschlag auf der Kohle. 16
- aa. Ein weisser, entfernt von der Probe, sehr leicht zu verflüchtigen unter Verbreitung knoblauchartigen Geruchs: Arsen.

- bb. Ein *weisser*, weniger entfernt von der Probe, lässt sich von einer Stelle zur anderen treiben: Antimon. Gewöhnlich bemerkt man gleichzeitig Metallkörner, welche, wenn man mit dem Blasen aufhört, noch lange weissen Rauch entwickeln und sich beim Erkalten mit Kryställchen von Antimonoxyd umgeben; die Körnchen sind spröde.
- cc. Ein in der Hitze *gelber*, erkaltet *weisser*, ziemlich nahe an der Probe, lässt sich schwer verflüchtigen: Zink.
- dd. Ein in der Hitze *schwach gelber*, erkaltet *weisser*, sich unmittelbar um die Probe anlegender, der sich mit keiner Flamme verflüchtigen lässt: Zinn. Die gleichzeitig, aber nur in guter Reductionsflamme, entstehenden Metallkügelchen sind blank, leicht schmelzbar, dehnbar.
- ee. Ein in der Wärme *citrongelber*, erkaltet *schwefelgelber*, verlässt, mit der Reductionsflamme erhitzt, seine Stelle mit blauem Scheine: Blei. Gleichzeitig bemerkt man leicht schmelzbare, dehbare Metallkügelchen.
- ff. Ein in der Wärme *dunkel orange*gelber, erkaltet *citrongelber*, verlässt, mit der Reductionsflamme erhitzt, seine Stelle ohne blauen Schein: Wismuth. Die gleichzeitig entstehenden Metallkügelchen sind leicht schmelzbar, spröde.
- gg. Ein *rothbrauner*, in dünnen Lagen *orange*gelber, ohne farbigen Schein sich verflüchtigend: Cadmium.
- hh. Ein *schwacher dunkelrother*: Silber, bei gleichzeitiger Anwesenheit von etwas Blei und Antimon ist der Beschlag *carmoisinroth*.

Hat eine Metallreduction stattgefunden, so schneide man die mit Wasser befeuchtete Probe aus, zerreibe sie in einer kleinen Achatreibschale und schlämme die Kohletheilchen mit Wasser ab. Man erhält dann Gold in gelben, Kupfer in kupferrothen, Silber in fast weissen, Zinn in grauweissen, Blei in weissgrauen Plättchen oder Streifen, Wismuth als röthlichgraues, Zink als bläulich-weisses, Antimon als graues Pulver. Sind Kupfer und Zinn oder Kupfer und Zink gleichzeitig vorhanden, so entstehen zuweilen gelbe Legirungen.

4. Man schmelzt eine kleine Probe mit einer Phosphorsalzperle zusammen und setzt eine Zeit lang der äusseren Löthrohrflamme aus.
 - a. Der Körper wird leicht und in grösserer Menge gelöst zu einer in der Hitze klaren Perle.
 - α. Die heisse Perle ist gefärbt:

18

 blau, bei Kerzenlicht mehr violett: Kobalt;
 grün, beim Erkalten blau, — in der Reductionsflamme, nach der Abkühlung, roth: Kupfer;

grün, besonders schön beim Erkalten, in der Reductionsflamme unverändert: Chrom;

braunroth, beim Abkühlen hellgelb oder farblos, in der Reductionsflamme heiss roth, unter der Abkühlung gelb, dann grünlich: Eisen;

dunkelgelb bis röthlich, beim Abkühlen heller bis farblos, in der Reductionsflamme unverändert: Nickel;

gelbbraun, beim Erkalten hellgelb bis farblos, in der Reductionsflamme (vornehmlich nach Berührung mit etwas Zinn) fast farblos, beim Erkalten schwarzgrau: Wismuth:

hellgelblich bis opalfarben, kalt etwas trüb, in der Reductionsflamme weissgrau: Silber;

amethystroth, besonders nach dem Erkalten, in der äusseren Flamme beständig kochend, in der Reductionsflamme farblos, nicht ganz klar: Mangan.

β. Die heisse Perle ist nicht gefärbt:

19

sie bleibt beim Erkalten klar: Antimon, Thonerde, Zink, Cadmium, Blei, Kalk, Magnesia (die fünfletzteren liefern bei grösserem Zusatz emailweisse Perlen, die Bleioxydperle ist gesättigt gelblich);

sie wird, schon bei geringerem Zusatz, erkaltend emailweiss: Baryt, Strontian.

b. Der Körper löst sich träge und nur in geringer Menge: 20

α. die Perle ist farblos und bleibt auch bei der Abkühlung klar. Das Ungelöste erscheint halbdurchsichtig; bei Zusatz von etwas Eisenoxyd nimmt das Glas die Farbe der Eisenperle an: Kieselsäure;

β. die Perle ist farblos und bleibt so, auch nach Zusatz von etwas Eisenoxyd: Zinn.

c. Der Körper löst sich gar nicht und schwimmt (als Metall) 21 in der Perle: Gold, Platin.

5. Bei Mineralien stellt man eine Untersuchung auf Fluor an nach §. 146. 8.

Da ein zu untersuchender Körper aus den verschiedenartigsten Stoffen gemengt sein kann, so ist bei diesen Prüfungen die Aufstellung ganz scharf begrenzter Fälle nicht möglich, wenn sie zugleich allgemein sein sollen. Treten daher bei den Versuchen Erscheinungen ein, welche von der Vereinigung zweier oder mehrerer Fälle herrühren, so sind natürlicher Weise auch die zu ziehenden Schlüsse danach einzurichten.

Nach Beendigung der vorläufigen Prüfung schreitet man zur Auflösung des zu untersuchenden Körpers nach §. 180 (32).

§. 177.

II. Der Körper ist ein regulinisches Metall oder eine Legirung.

1. Man übergiesst und erhitzt eine Probe mit Wasser, dem 22
man etwas Essigsäure zugesetzt hat. Entwickelt sich Wasser-
stoffgas, so deutet dies auf ein Leichtmetall (möglichenfalls auch
auf regulinisches Mangan).
2. Man erhitzt eine Probe im Kohlengrübchen mit der inneren 23
Löthrohrflamme und beobachtet, ob die Probe schmilzt, ob
sich ein Beschlag bildet, ein Geruch entwickelt u. s. w.

Mit grösserer oder geringerer Sicherheit lassen sich hierbei folgende Metalle erkennen: Arsen am Knoblauchgeruch, — Quecksilber an seiner Leichtflüchtigkeit, — Antimon, Zink, Blei, Wismuth, Cadmium, Zinn, Silber an der Schmelzbarkeit unter Bildung von Beschlägen an der Kohle, vergl. (16), Kupfer an der Grünfärbung der äusseren Flamme. Nur wenn ein einzelnes reines oder fast reines Metall vorliegt, lassen sich noch weitere Schlüsse ziehen, so ist Gold schmelzbar ohne Beschlag, Platin, Eisen, Mangan, Nickel und Kobalt schmelzen, wenn sie rein sind, in der Löthrohrflamme nicht.

3. Man erhitzt eine Probe in einer am einen Ende zugeschmol- 24
zenen Glasröhre in der gesteigerten Gas- oder Löthrohr-
flamme.
 - a. Es bildet sich im kälteren Theile der Röhre kein An-
flug: Abwesenheit des Quecksilbers.
 - b. Es bildet sich ein Anflug: Quecksilber, Cadmium oder
Arsen. Der Anflug des ersteren, der aus lauter kleinen Kugeln
besteht, kann mit dem Cadmium- oder Arsen- Anflug nicht
leicht verwechselt werden.

Nach Beendigung der vorläufigen Prüfung schreitet man zur Auflösung nach §. 181 (42).

§. 178.

B. Der zu untersuchende Körper ist eine Flüssigkeit.

1. Man verdampft eine Probe in einem Platinschälchen oder in ei- 25
nem kleinen Porzellantiegel und sieht, ob überhaupt etwas aufgelöst
war und (nach §. 176) von welcher Natur der Rückstand ist.
2. Man prüft mit Lackmuspapieren. 26
 - a. Blaues wird geröthet. Diese Reaction kann sowohl von einer
freien Säure oder einem sauren Salze, als auch von einem in Wasser
löslichen Metallsalze herrühren. Um diese beiden Fälle zu unter-
scheiden, giesst man etwas von der Flüssigkeit auf ein Uhrglas und

stellt ein nur mit der äussersten Spitze in verdünnte kohlensaure Natronlösung getauchtes Stäbchen hinein; bleibt die Flüssigkeit klar, oder löst sich ein entstandener Niederschlag beim Umrühren wieder auf, so ist das erstere, entsteht eine bleibende Trübung, das letztere, wenigstens im Durchschnitt, der Fall.

b. Geröthetes wird blau; deutet auf freies oder kohlensaures Alkali, auf freie alkalische Erden, alkalische Schwefelverbindungen, wie auch auf eine Reihe von sonstigen Salzen, welche ein Alkali, auch wohl eine alkalische Erde, in Verbindung mit einer schwachen Säure enthalten.

3. Man prüft durch den Geruch, oder, im Falle man damit nicht zu sicheren Resultaten gelangt, durch eine Destillation, ob das vorhandene einfache Lösungsmittel Wasser, Weingeist, Aether u. s. w. ist. Findet man, dass dasselbe nicht Wasser ist, so verdampft man die Lösung zur Trockne und verfährt mit dem Rückstande nach §. 176.

4. Im Falle die Lösung eine wässerige ist und saure Reaction zeigt, verdünnt man ein Theilchen derselben mit viel Wasser. Wird sie dadurch milchig getrübt, so deutet diese Erscheinung auf Antimon, Wismuth (möglichst auch auf Zinn), vergl. §. 121. 9. und §. 131. 4.

Nach Beendigung der vorläufigen Prüfung schreitet man zur eigentlichen Untersuchung. Ist eine Lösung eine wässerige und reagirt sie neutral, so kann sie nur in Wasser lösliche Substanzen enthalten, reagirt sie dagegen sauer und zwar in Folge der Anwesenheit freier Säure, so hat man bei der eigentlichen Untersuchung auch auf solche Körper Rücksicht zu nehmen, welche in Wasser nicht, wohl aber in Säuren löslich sind. Diese Umstände berücksichtigend, geht man, wenn man berechtigt ist, nur eine Base und eine Säure vorauszusetzen, zu §. 182 beziehungsweise §. 185 über, ist man dagegen zu der genannten Annahme nicht berechtigt, so verfährt man nach §. 189. — Reagiren Flüssigkeiten alkalisch, so verfährt man, wenn man darin nur eine Base und eine Säure vorausetzen kann, nach §. 182, andernfalls nach §. 189.

II. Auflösung der Körper oder Eintheilung derselben nach ihrem Verhalten zu gewissen Lösungsmitteln *).

§. 179.

Die Lösungsmittel, deren wir uns bedienen, um einfache Körper oder Verbindungen einzutheilen und Gemenge zu scheiden, sind Wasser und

*) Vergl. hierzu die Bemerkungen im dritten Abschnitte der zweiten Abtheilung.

Säuren (Salzsäure, Salpetersäure, Königswasser); der Classen aber, in welche die Körper nach ihrem Verhalten zu denselben zerfallen, sind drei.

Erste Classe. In Wasser lösliche Körper.

Zweite Classe. In Wasser unlösliche oder schwer lösliche, in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser hingegen lösliche Körper.

Dritte Classe. In Wasser, wie in Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser unlösliche oder schwer lösliche Körper.

Da Metalllegirungen zweckmässiger auf eine etwas abweichende Art aufgelöst werden, so soll für sie eine besondere Methode aufgestellt werden (§. 181).

Um die Auflösung vorzunehmen oder zu versuchen, verfährt man nun folgendermaassen.

A. Der Körper ist weder ein regulinisches Metall, noch eine Metalllegirung.

§. 180.

1. Man übergiesst etwa 1 Grm. (16 Gran) des zu untersuchenden Körpers in Pulverform mit der zehn- bis zwölffachen Menge destillirten Wassers in einem Kölbchen oder Proberöhrchen und erhitzt über einer Spiritus- oder Gaslampe zum Kochen. 32

a. Er löst sich ganz. In dem Falle ist er, unter Berücksichtigung des in der einleitenden Prüfung (30) in Bezug auf Reaction Gesagten, in die erste Classe zu rechnen. Man verfährt mit der Lösung, je nachdem man darin eine oder mehrere Basen und Säuren voraussetzen muss, nach §. 182 oder nach §. 189. 33

b. Es bleibt auch nach längerem Kochen ein Rückstand. Man lässt absitzen und filtrirt die Flüssigkeit ab, wo möglich so, dass man das Ungelöste im Röhrchen behält. Dann verdampft man einige Tropfen des klaren Filtrats langsam auf blankem Platinblech. Bleibt kein Rückstand, so war die Substanz in Wasser unlöslich, man verfährt nach (35). Bleibt ein Rückstand, so ist die Verbindung wenigstens theilweise löslich. Man kocht nochmals mit Wasser aus und filtrirt zu der ersten Lösung. Mit dieser Flüssigkeit verfährt man sodann, je nachdem man darin eine oder mehrere Basen und Säuren voraussetzen muss, nach §. 182 oder §. 189. Den Rückstand aber wäscht man mit Wasser aus und verfährt damit nach (35). 34

2. Von dem so mit Wasser ausgekochten Rückstand übergiesst man eine Probe mit verdünnter Salzsäure. Löst er sich nicht, so erhitzt man 35

zum Kochen, findet auch dadurch keine vollständige Auflösung statt, so giesst man die Flüssigkeit in ein anderes Röhrchen ab, kocht den Rückstand mit concentrirter Salzsäure und vereinigt, wenn dadurch die Auflösung bewirkt wird, diese mit der erst abgegossenen Flüssigkeit.

Die Erscheinungen, welche bei der Behandlung mit Salzsäure stattfinden können und wohl beachtet werden müssen, sind
 α . Aufbrausen, deutet auf Kohlensäure oder Schwefelwasserstoff;
 β . Entwicklung von Chlor, weist auf Hyperoxyde, chromsaure Salze u. s. w. hin. γ . Entwicklung von Blausäuregeruch, deutet auf unlösliche Cyanmetalle. Da letztere zweckmässiger auf eine abweichende Art zerlegt werden, so ist ihnen ein eigener Abschnitt gewidmet (siehe §. 204).

- a. Es erfolgt durch die Behandlung mit Salzsäure vollständige Lösung (oder es scheidet sich nur Schwefel [an Farbe und specifischem Gewicht zu erkennen und nach längerem Kochen durch Filtration leicht abzuscheiden] oder gallertartiges Kieselsäurehydrat aus); man verfährt, je nachdem man eine oder mehrere Basen und Säuren voraussetzen muss, nach §. 185 oder nach §. 190, nachdem man nöthigenfalls filtrirt hat. Der Körper gehört zur zweiten Classe. Der abfiltrirte Schwefel oder das abfiltrirte Kieselsäurehydrat wird, um deren Natur sicher festzustellen, nach §. 188, beziehungsweise nach §. 203 weiter geprüft. 36
- b. Es bleibt ein anderweitiger Rückstand. In diesem Falle stellt man das Röhrchen, in welchem sich die mit Salzsäure gekochte Probe befindet, einstweilen bei Seite und versucht eine andere Probe des in Wasser unlöslichen oder durch Wasser bereits erschöpften Körpers durch Kochen mit Salpetersäure und nachherigen Zusatz von Wasser zu lösen. Entwickelt sich bei der Einwirkung der Salpetersäure Stickoxyd oder salpetrige Säure, so wird dadurch ein eingetretener Oxydationsprocess angezeigt. 37
- α . Die Probe löst sich ganz, oder es bleibt nur ausgeschiedener Schwefel oder gallertartiges Kieselsäurehydrat ungelöst: alsdann gehört der Körper gleichfalls zur zweiten Classe, man wählt diese Lösung zur weiteren Untersuchung auf Basen nach §. 185, beziehungsweise §. 189. III. (109) und verfährt im Uebrigen wie in (36). 38
- β . Es bleibt beim Kochen mit Salpetersäure ein anderweitiger Rückstand. In diesem Falle geht man zu (40) über. 39
3. Löste sich der in Wasser unlösliche Rückstand weder in Salzsäure noch in Salpetersäure vollständig auf, so versucht man durch Königswasser eine totale Lösung desselben zu erzielen. Man mischt zu dem Ende den Inhalt des Röhrchens, in welchem man die Lösung mit 40

Salpetersäure versucht hat, mit dem Inhalt dessen, in dem man die Lösung mit concentrirter Salzsäure versucht hat, erhitzt zum Sieden, giesst, wenn vollständige Lösung nicht erfolgte, die klare Flüssigkeit ab, erhitzt den Rückstand mit concentrirtem Königswasser einige Zeit und fügt nun sowohl die erst abgegossene verdünntere Königswasserlösung, als auch die Lösung in verdünnter Salzsäure zu, welche man in (35) abgegossen hat. Nachdem man das Ganze nochmals zum Sieden erhitzt hat, beobachtet man, ob vollständige Lösung eingetreten ist, oder ob auch bei der Einwirkung des Königswassers ein darin unlöslicher Rückstand blieb. — Im letzteren Falle filtrirt man die Lösung, nöthigenfalls nach Zusatz von etwas Wasser *), ab, wäscht den Niederschlag mit siedendem Wasser aus und verfährt mit dem mit den Waschwassern vereinigten Filtrate, je nachdem man in der Lösung eine oder mehrere Basen und Säuren voraussetzen muss, nach §. 185 oder nach §. 190, — im ersteren Falle verfährt man auf dieselbe Weise mit der klaren Lösung **).

4. Hat kochendes Königswasser einen Rückstand gelassen, so verfährt 41 man mit demselben, nachdem er mit Wasser vollständig ausgewaschen worden ist, je nachdem man darin eine oder mehrere Basen und Säuren voraussetzen muss, nach §. 188 oder nach §. 203.

B. Der Körper ist ein Metall oder eine Metalllegirung.

§. 181.

Regulinische Metalle theilt man am besten nach ihrem Verhalten zu 42 Salpetersäure in folgender Weise ein.

- I. Metalle, welche von Salpetersäure nicht angegriffen werden: Gold, Platin.
- II. Metalle, welche von Salpetersäure oxydirt werden, deren Oxyde sich aber weder im Säureüberschuss noch in Wasser (in irgend erheblicher Menge) lösen: Antimon, Zinn.
- III. Metalle, welche von Salpetersäure oxydirt und in salpetersauren Salze übergeführt werden, die sich in der überschüssigen Säure oder in Wasser auflösen: alle übrigen.

*) Trübung hierbei deutet auf Wismuth oder Antimon und ist durch Zusatz von Salzsäure zu beseitigen. — **) Scheiden sich aus der sauren Lösung beim Erkalten spiessige Kryställchen aus, so sind diese in der Regel Chlorblei. Es ist dann oft zweckmässig, die Lösung von den Krystallen abzugiessen und jene wie diese für sich zu untersuchen. — Hat sich beim Kochen mit Königswasser aus Zinnoxid Metazinnchlorid gebildet, so trübt sich das dasselbe auflösende Waschwasser beim Eintröpfeln in die erst abgelauene stark saure Flüssigkeit. Man fange alsdann das Waschwasser in einem besonderen Gefässe auf, behandle beide Lösungen gesondert mit Schwefelwasserstoff nach §. 190, filtrire aber dann durch ein und dasselbe Filter ab.

Demzufolge übergiesst man ein Theilchen des Körpers mit Salpetersäure von 1,20 specif. Gewicht und erhitzt.

1. Es erfolgt vollständige Lösung oder es lässt sich eine solche durch Zusatz von Wasser bewirken: zeigt die Abwesenheit von Platin *), Gold, Antimon **) und Zinn. Man verfährt, je nachdem man nur ein oder aber mehrere Metalle voraussetzen muss, nach §. 182 oder §. 189. III. (109).
2. Es bleibt ein Rückstand:
 - a. *ein metallischer*. Man filtrirt ab und verfährt mit der Lösung, nachdem man geprüft hat, ob überhaupt etwas aufgelöst worden, nach §. 189. III. (109); den Rückstand aber befreit man durch Abspülen von allen gelösten Metallen, löst in Königswasser und prüft die Lösung nach §. 128 auf Gold und Platin.
 - b. *ein weisser, pulveriger*: deutet auf Antimon und Zinn. Man filtrirt ab, prüft, ob etwas aufgelöst worden sei, und verfährt mit dem Filtrat nach §. 189. III. (109), — den Rückstand aber prüft man, nachdem er vollständig ausgewaschen worden ist, nach §. 134. 5 auf Antimonoxyd, Zinnoxid und Arsensäure (von welcher sich wenigstens ein Theil in diesem Niederschlage, verbunden mit Antimon- oder Zinnoxid, findet).

III. Eigentliche Untersuchung.

Einfache Verbindungen ***).

A. In Wasser lösliche Körper.

Auffindung der Base †).

§. 182.

1. Man setzt zu einem Theilchen der wässerigen Lösung etwas Salzsäure.
 - a. Es entsteht kein Niederschlag: deutet auf die Abwesenheit des Silbers und Quecksilberoxyduls, wie auch auf die Abwesenheit grösserer Mengen von Blei. Man geht zu (50) über.

*) Legirungen von Silber und Platin mit geringem Platingehalte lösen sich in Salpetersäure. — **) Sehr kleine Spuren von Antimon gehen oft vollständig in die Lösung über. — ***) Diesen Namen wähle ich der Kürze halber hier und in der Folge für solche Verbindungen, in welchen nur eine Basis und eine Säure, oder ein Metall und ein Nichtmetall vorausgesetzt wird. Der vorliegende Abschnitt hat vorzugsweise den Zweck, den Unterricht in der Analyse zu erleichtern, indem es zweckmässig ist, der Untersuchung zusammengesetzter Körper die Analyse einfacher Verbindungen vorausgehen zu lassen. — Bei gültigen Analysen kann man von diesem Abschnitte nur ausnahmsweise Gebrauch machen, da es kein äusserliches Merkmal gibt, welches erkennen lässt, ob ein Körper nur eine Base oder Säure oder ob er mehrere enthält. — †) Bei diesem Gange ist zugleich auf

- b. Es entsteht ein Niederschlag. Man theilt die Flüssigkeit, in 47
der er suspendirt ist, in zwei Theile und setzt zum einen Ammon
im Ueberschuss.
- a. *Der Niederschlag verschwindet, die Flüssigkeit wird klar.* Er ist
alsdann Chlorsilber gewesen und zeigt die Gegenwart des Sil-
bers an. Zur Ueberzeugung prüft man die ursprüngliche Lö-
sung mit chromsaurem Kali und mit Schwefelwasserstoff (siehe
§. 115. 4 und 138. 7).
- β. *Der Niederschlag wird schwarz.* Er war alsdann Quecksilber- 48
chlorür, welches durch das Ammon in Quecksilberamidchlorür
verwandelt worden ist. Man erkennt daraus die Anwesenheit
des Quecksilberoxyduls. Zur Ueberzeugung prüft man die
ursprüngliche Lösung mit Zinnchlorür und mit metallischem
Kupfer (siehe §. 116).
- γ. *Der Niederschlag bleibt unverändert.* Er ist alsdann Chlorblei, 49
welches von Ammon nicht gelöst wird. Man erkennt daraus
die Gegenwart des Bleies. Man überzeugt sich von seiner An-
wesenheit erstens dadurch, dass man die zweite Hälfte der Flüs-
sigkeit, in welcher der durch Salzsäure hervorgebrachte Nieder-
schlag suspendirt ist, mit vielem Wasser verdünnt und erhitzt.
Der Niederschlag muss sich auflösen, wenn er wirklich Chlor-
blei ist; zweitens durch Prüfung von Proben der ursprünglichen
Lösung mit Schwefelwasserstoff und mit Schwefelsäure (§. 117. 4
und 8).
2. Zu der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit setzt man Schwefel- 50
wasserstoffwasser, bis dieselbe auch nach dem Umschütteln deutlich
danach riecht, erhitzt, fügt nochmals etwas Schwefelwasserstoffwasser
zu und lässt kurze Zeit stehen *).
- a. Die Flüssigkeit bleibt klar. Man geht zu (56) über, denn
Blei, Wismuth, Kupfer, Cadmium, Quecksilberoxyd, Gold, Platin,
Zinn, Antimon, Arsenik und Eisenoxyd sind nicht zugegen.
- b. Man erhält einen Niederschlag.
- α. *Derselbe ist weiss.* Er rührt alsdann von ausgeschiedenem 51
Schwefel her und deutet auf Eisenoxyd (§. 111. 3). Man muss
sich jedoch, da die Abscheidung des Schwefels auch von anderen
Substanzen bewirkt worden sein könnte, von der Gegenwart
des Eisenoxyds jedenfalls durch Ammon und durch Ferrocy-
an- kalium in der ursprünglichen Lösung überzeugen (§. 111. 5. u. 6).

die Arsensäuren und auf Kieselsäure Rücksicht genommen, da ihre Ausmittelung
im Wege liegt.

*) Entsteht bei Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser sogleich ein Niederschlag,
so ist Erwärmung etc. nicht erforderlich, bleibt aber die Flüssigkeit klar oder trübt
sie sich nur ein wenig, so muss obiges Verfahren streng eingehalten werden, wenn
man nicht Gefahr laufen will, Arsensäure und Zinnoxid zu übersehen.

β. Der Niederschlag ist gelb. Er kann alsdann Schwefel- 52
cadmium, Schwefelarsenik und Zinnsulfid sein und deutet demnach entweder auf Cadmium, auf Arsenik oder Zinnoxid hin. Zur Unterscheidung dieser Fälle setzt man zu einer Probe der Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag suspendirt ist, Ammon im Ueberschuss, fügt etwas Schwefelammonium zu und erwärmt.

aa. *Er verschwindet nicht:* Cadmium, denn das Schwefelcadmium ist in Ammon und Schwefelammonium unlöslich. Ueberzeugung durch Prüfung der ursprünglichen Substanz oder des aus der Lösung durch kohlensaures Ammon gefällten Niederschlages mittelst des Löthrohres (§. 122. 8).

bb. *Er verschwindet:* Zinnoxid oder Arsenik. Man setzt zu einem Theilchen der ursprünglichen Lösung Ammon.

aa. *Es entsteht ein weisser Niederschlag:* Zinnoxid. Ueberzeugung durch Reduction dieses Niederschlages mit Cyankalium und Soda vor dem Löthrohre (§. 130. 8).

ββ. *Es entsteht kein Niederschlag:* Arsenik. Vergewisserung durch Darstellung eines Metallspiegels aus der ursprünglichen Substanz oder dem Schwefelarsenniederschlage mit Cyankalium und Soda oder auf eine sonstige Art, und ferner durch Behandeln der ursprünglichen Substanz mit Soda in der inneren Löthrohrflamme (§. 132. 12 u. 13). Enthielt die Lösung arsenige Säure, so entstand der gelbe Niederschlag durch Schwefelwasserstoff sogleich, enthielt sie Arsensäure, so entstand er erst nach dem Erwärmen oder nach längerem Stehen. Wegen weiterer Unterscheidung vergleiche §. 134. 9.

γ. Der Niederschlag ist orangefarben. Er ist alsdann An- 53
timonsulfür und deutet Antimonoxid an. Man überzeugt sich durch Prüfung der ursprünglichen Lösung mit Zink im Platinschälchen (§. 131. 8).

δ. Der Niederschlag ist dunkelbraun. Er ist alsdann Zinn- 54
sulfür und deutet Zinnoxid an. Zur Ueberzeugung prüft man ein Theilchen der ursprünglichen Lösung mit Quecksilberchloridlösung (§. 129. 8).

ε. Der Niederschlag ist braunschwarz oder schwarz. Er 55
kann alsdann Schwefelblei, Schwefelkupfer, Schwefelwismuth, Schwefelgold, Schwefelplatin und Quecksilbersulfid sein. Man macht zur Unterscheidung dieser Fälle folgende Versuche mit der ursprünglichen Lösung.

aa. Zu einem Theilchen setzt man verdünnte Schwefelsäure. Weisser Niederschlag: Blei. Ueberzeugung durch chromsaures Kali (§. 117. 9).

- bb. Zu einem Theilchen setzt man Kali- oder Natronlauge. Gelber Niederschlag: Quecksilberoxyd. Ueberzeugung mit Zinnchlorür und metallischem Kupfer (§. 119).

Die Anwesenheit des Quecksilberoxyds gibt sich in der Regel schon dadurch zu erkennen, dass der Niederschlag, welcher durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser entsteht, nicht gleich von Anfang schwarz erscheint, sondern erst bei Zusatz von überschüssigem Fällungsmittel durch Weiss, Gelb und Orange in diese Farbe übergeht (§. 119. 3). — Bei sehr sauren Lösungen führt die Prüfung mit Kali- oder Natronlauge nicht zum Ziel (§. 119. 4).

- cc. Zu einem Theilchen setzt man Ammon im Ueberschuss. Bläulicher Niederschlag, sich im Ammonüberschuss mit lasurblauer Farbe lösend, oder auch nur klare lasurblaue Flüssigkeit: Kupfer. Ueberzeugung mit Ferrocyankalium (§. 120. 9).

- dd. Ist durch Ammon ein weisser, im Ammonüberschuss unlöslicher Niederschlag entstanden, so filtrirt man ihn ab, löst nach dem Auswaschen einen Theil desselben auf einem Uhrglase in 1 bis 2 Tropfen Salzsäure unter Zusatz von 2 Tropfen Wasser und fügt dann mehr Wasser zu. Entsteht eine milchige Trübung, so rührt sie von basischem Chlorwismuth her und lässt also Wismuth erkennen. Ueberzeugung durch Prüfung des noch übrigen durch Ammon erhaltenen Niederschlages mittelst des Löthrohrs (§. 121).

- ee. Zu einem Theilchen der ursprünglichen Lösung setzt man Eisenvitriollösung. Entsteht ein feiner, schwarzer Niederschlag von regulinischem Gold, so ist dieses Metall zugegen. Ueberzeugung durch Behandeln dieses Niederschlages vor dem Löthrohre oder durch Prüfung der ursprünglichen Lösung mit Zinnchlorür (§. 126).

- ff. Zu einem Theilchen der Lösung setzt man Chlorkalium und Weingeist. Entsteht ein gelber krystallinischer Niederschlag, so ist Platin zugegen. Ueberzeugung durch Glühen dieses Niederschlages (§. 127).

3. Zu einem Theilchen der ursprünglichen Lösung setzt man Salmiak *), 56 sodann Ammon bis zur alkalischen Reaction, endlich, gleichgültig ob durch Ammon ein Niederschlag entstand oder nicht, ein wenig Schwefelammonium und erwärmt, wenn in der Kälte noch kein Niederschlag entstanden ist.

*) Der Zusatz des Salmiaks hat den Zweck, die Fällung etwa anwesender Magnesia durch Ammon zu verhindern.

- a. Es entsteht kein Niederschlag. Man geht zu (62) über, denn Eisen, Kobalt, Nickel, Mangan, Zink, Chrom, Thonerde *) und Kieselsäure sind nicht vorhanden.
- b. Es entsteht ein Niederschlag.
- α. *Er ist schwarz*: Eisenoxydul, Nickel oder Kobalt. Man versetzt 57 ein Theilchen der ursprünglichen Lösung mit Kali- oder Natronlauge.
- aa. Man erhält einen schmutzig grünlich-weissen Niederschlag, der an der Luft sehr bald rothbraun wird, Eisenoxydul. Man überzeugt sich durch Ferridecyankalium (§. 110).
- bb. Man erhält einen hellgrünlichen Niederschlag, der seine Farbe nicht ändert, Nickel. Ueberzeugung durch Ammon und Zusatz von Kali oder Natron (§. 108).
- cc. Man erhält einen himmelblauen, beim Kochen hellroth oder auch missfarbig und dunkel werdenden Niederschlag, Kobalt. Ueberzeugung durch das Löthrohr (§. 109).
- β. *Er ist nicht schwarz*. 58
- aa. Ist er deutlich fleischroth, so ist er Schwefelmangan und deutet Manganoxydul an. Man überzeugt sich durch Zusatz von Natron zur ursprünglichen Lösung oder durch das Löthrohr (§. 107).
- bb. Ist er bläulich-grün, so ist er Chromoxydhydrat und deutet also auf Chromoxyd. Man überzeugt sich, indem man die ursprüngliche Lösung mit Natron prüft und vor dem Löthrohre (§. 102).
- cc. Ist er weiss, so kann er Thonerdehydrat, Kieselsäurehydrat 59 oder Schwefelzink sein, also entweder Thonerde oder Zinkoxyd oder Kieselsäure anzeigen, welche letztere dann in der Regel in Form eines kieselsauren Alkalis in der ursprünglichen Lösung enthalten ist. — Man setzt zur weiteren Unterscheidung zu einem Theilchen der ursprünglichen Lösung vorsichtig Natronlauge, erwartet, ob dadurch ein Niederschlag entsteht, und fügt sodann mehr Natronlauge zu, bis sich derselbe wieder gelöst hat.
- αα. Entstand durch Natronlauge kein Niederschlag, so hat man 60 Grund, auf Kieselsäure zu prüfen. Man verdampft alsdann eine Probe der ursprünglichen Lösung mit Salzsäure zur

*) In Betreff der Thonerde ist dieser Schluss nur dann sicher, wenn organische Materien in der Lösung nicht vorhanden sind. Enthält die ursprüngliche Substanz solche, und lässt die vorläufige Prüfung auf Thonerde schliessen (13), so schmelze man eine Probe der Substanz mit kohlenisaurem und salpetersaurem Natron, weiche mit Wasser auf, erwärme mit Salzsäure, filtrire und prüfe die so erhaltene Lösung nach (56).

Trockne und nimmt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser auf (§. 150. 2), wobei die Kieselsäure ungelöst bleibt. Das in Lösung übergehende Alkali bestimmt man sodann nach (66).

- ββ. Entstand durch Natronlauge ein Niederschlag, der sich im Ueberschuss wieder löst, so fügt man zu einer Probe dieser alkalischen Flüssigkeit etwas Schwefelwasserstoffwasser. Weisser Niederschlag: Zink. Ueberzeugung durch Kobaltsolution vor dem Löthrohre (§. 106). Entstand durch Schwefelwasserstoff kein Niederschlag, so fügt man zum Reste der alkalischen Flüssigkeit Chlorammonium und erhitzt. Weisser Niederschlag: Thonerde. Ueberzeugung durch Kobaltsolution vor dem Löthrohre (§. 101).

Bemerkung zu (58) und (59).

Da sehr geringe Verunreinigungen die Farben der in (58) und (59) betrachteten Niederschläge undeutlich machen können, so ist, im Falle dieses stattzufinden scheint, zur Entdeckung des Mangans, Chroms, Zinks, der Thonerde und der Kieselsäure folgender Weg einzuschlagen.

Man setzt zu einem Theilchen der ursprünglichen Lösung Natronlauge erst in geringer Menge, dann im Ueberschusse.

- aa. *Es entsteht kein Niederschlag*, deutet auf Kieselsäure. Man 61 verfährt nach (60).
- bb. *Es entsteht ein weisslicher Niederschlag*, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht löst und an der Luft bald braunschwarz wird: Mangan. Man überzeugt sich durch das Löthrohr (§. 107).
- cc. *Es entsteht ein Niederschlag*, der sich im Ueberschuss des Natrons löst: Chromoxyd, Thonerde, Zinkoxyd.
- αα. Man setzt zu einer Probe der alkalischen Lösung Schwefelwasserstoffwasser. Weisser Niederschlag: Zink.
- ββ. Im Falle die ursprüngliche Lösung grün oder violett, oder die alkalische Lösung grün erscheint, und im Falle der durch Natron erzeugte, im Ueberschuss sich wieder lösende Niederschlag bläulich war, ist Chromoxyd zugegen. Ueberzeugung durch Kochen der alkalischen Lösung und durch das Löthrohr (§. 102).
- γγ. Man setzt der alkalischen Lösung Chlorammonium zu und erhitzt. Weisser Niederschlag: Thonerde. Ueberzeugung durch Kobaltsolution vor dem Löthrohre (§. 101).

4. Man fügt zu einem Theilchen der ursprünglichen Lösung Chlorammonium und kohlsaures Ammon, dem etwas Aetzammon zugesetzt ist, und erwärmt gelinde. 62

- a. Es entsteht kein Niederschlag: Abwesenheit von Baryt, Strontian und Kalk. Man geht zu (64) über.
 b. Es entsteht ein Niederschlag: Anwesenheit von Baryt, Strontian oder Kalk. 63

Man filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn aus, löst ihn in verdünnter Salzsäure, verdampft die Lösung zur Trockne, erwärmt den Rückstand mit Wasser, filtrirt und setzt zu einer Probe dieser Lösung Gypssolution in ziemlicher Menge.

- α. *Es entsteht auch nach 5 bis 10 Minuten keine Trübung:* Kalk. Ueberzeugung durch oxalsaures Ammon (§. 97).

- β. *Es entsteht von Anfang keine Trübung, wohl aber nach einiger Zeit:* Strontian. Man überzeugt sich durch die Flammenfärbung (§. 96. 7 oder 8).

- γ. *Es entsteht sogleich ein Niederschlag:* Baryt. Man überzeugt sich mit Kieselfluorwasserstoffsäure (§. 95).

5. Zu der Probe von (62), in welcher man durch kohlsaures Ammon nach Salmiakzusatz keinen Niederschlag erhalten hat, setzt man phosphorsaures Natron, fügt noch etwas Ammon zu und reibt die Gefäßwände gelinde mit einem Glasstabe. 64

- a. Es entsteht kein Niederschlag: Abwesenheit der Magnesia. Man geht zu (65) über.
 b. Es entsteht ein krystallinischer Niederschlag: Magnesia.

6. Man verdampft einen Tropfen der ursprünglichen Lösung auf ganz blankem Platinblech möglichst langsam und glüht zuletzt gelinde. 65

- a. Es bleibt kein fixer Rückstand. Man prüft alsdann auf Ammon, indem man zur ursprünglichen Lösung Kalkhydrat setzt und den Geruch, die Nebel mit Essigsäure und die Reaction des entweichenden Gases prüft (§. 91).

- b. Es bleibt ein fixer Rückstand: Kali oder Natron. Man setzt zu einem Theilchen der ursprünglichen Lösung (welche, sofern sie verdünnt sein sollte, erst durch Abdampfen stark zu concentriren ist) Platinchlorid und schüttelt etwas um. 66

- α. *Kein Niederschlag, auch nicht nach 10 bis 15 Minuten:* Natron. Ueberzeugung durch Flammenfärbung oder durch antimonisches Kali (§. 90).

- β. *Gelber krystallinischer Niederschlag:* Kali. Ueberzeugung durch Weinsäure oder durch Flammenfärbung (§. 89).

Einfache Verbindungen.

A. In Wasser lösliche Körper. Auffindung der Säure.

1. Einer anorganischen.

§. 183.

Man überlegt vor Allem, welche Säuren überhaupt mit der gefundenen Base in Wasser lösliche Verbindungen bilden (vergl. Anhang IV.), und nimmt bei der folgenden Prüfung hierauf, wie auch auf die Resultate der vorläufigen Prüfung Rücksicht.

1. Die arsenige und die Arsensäure erkennt man schon beim Auf- 67
suchen der Basen; man unterscheidet sie durch ihr Verhalten zu salpetersaurem Silberoxyd oder zu Kali und Kupfervitriol etc. (siehe §. 134. 9.)
2. Auf die Kohlensäure, Schwefelwasserstoffsäure und Chrom- 68
säure wird man ebenfalls schon bei dem Aufsuchen der Base nach dem vorgeschriebenen Gange hingewiesen. Die beiden ersten geben sich durch Aufbrausen beim Zusatz von Salzsäure zu erkennen; man unterscheidet dieselben durch den Geruch und überzeugt sich nöthigenfalls von der Anwesenheit der Kohlensäure durch Kalkwasser (siehe §. 149), von der des Schwefelwasserstoffs durch Bleizuckerlösung (§. 156). Auf die Chromsäure wird man in allen Fällen durch die gelbe oder rothe Farbe der Lösung, sowie durch den Farbenwechsel derselben und die Schwefelabscheidung beim Zusatz des Schwefelwasserstoffwassers hingewiesen. Man überzeugt sich von ihrer Anwesenheit durch Blei- und Silbersolution (§. 138).
3. Man macht eine Probe mit Salzsäure, oder — wenn Silberoxyd oder 69
Quecksilberoxydul gefunden wurde — mit Salpetersäure sauer und fügt etwas Chlorbaryum, beziehungsweise salpetersauren Baryt, zu.
 - a. Die Flüssigkeit bleibt klar: Abwesenheit der Schwefelsäure. Man geht zu (70) über.
 - b. Man erhält einen weissen feinpulverigen Niederschlag: Schwefelsäure. Derselbe muss ungelöst bleiben, auch wenn man noch etwas mehr Salzsäure oder Salpetersäure zufügt.
4. Man setzt zu einer neuen Probe, nachdem sie bei saurer Reaction 70
mit Ammon neutral oder schwach alkalisch gemacht worden ist und nachdem man nöthigenfalls filtrirt hat, Gypssolution.
 - a. Es entsteht kein Niederschlag: Abwesenheit der Phosphor-
säure, Kieselsäure, Oxalsäure und des Fluors. Man geht zu (73)
über.

b. Es entsteht ein Niederschlag. Man setzt Essigsäure im Ueber- 71
schuss zu.

α. Er löst sich leicht auf: Phosphorsäure oder Kieselsäure. Man verdampft eine Probe der ursprünglichen Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure zur Trockne und behandelt den Rückstand mit etwas Salzsäure und Wasser. Bleibt ein unlöslicher Rückstand, so ist derselbe Kieselsäure. Bleibt keiner, so versetzt man eine Probe der ursprünglichen Lösung mit Salmiak, schwefelsaurer Magnesia und Ammon. Ein krystallinischer Niederschlag lässt die Phosphorsäure erkennen (§. 142).

β. Er löst sich schwer oder nicht auf: Oxalsäure oder Fluor. Der 72
oxalsaurer Kalk ist pulverig, das Fluorcalcium flockig gelatinös. Man überzeugt sich von der Anwesenheit der Oxalsäure durch Behandlung der ursprünglichen Substanz mit Braunstein und Schwefelsäure (§. 145), von der des Fluors durch Glasätzung (§. 146).

5. Man macht eine neue Probe mit Salpetersäure sauer und setzt als- 73
dann salpetersaure Silberoxydlösung zu.

a. Die Flüssigkeit bleibt klar: sichere Abwesenheit von Chlor, Brom, Jod, Ferro- und Ferridcyan, wahrscheinliche von Cyan (in einfachen Cyanmetallen).

(Von den löslichen Cyanmetallen wird nämlich das Quecksilbercyanid durch salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt; ob man auf dieses Rücksicht zu nehmen hat, ersieht man aus der gefundenen Base; wie man in demselben das Cyan nachweist, siehe §. 155. 8.)

Man geht zu (76) über.

b. Es entsteht ein Niederschlag.

a. *Ein orangefarbener:* Ferridcyan. Ueberzeugung mit Eisen- 74
vitriol (§. 155. Anhang).

β. Ein weisser oder gelblich-weisser. Man behandelt den Niederschlag, wenn die Basis ein Alkali oder eine alkalische Erde war, unmittelbar, wenn sie dagegen eine Erde oder das Oxyd eines Schwermetalles gewesen, nach dem Abfiltriren und Auswaschen, mit überschüssigem Ammon.

αα. Er löst sich nicht: Jod oder Ferrocyan. Im ersteren Falle ist der Niederschlag blassgelb, im zweiten weiss, gelatinös. Man überzeugt sich von der Anwesenheit des Jods durch Stärkemehl und Untersalpetersäure (§. 154), von der des Ferrocyan durch Eisenchlorid (§. 155. Anhang).

ββ. Er löst sich: Chlor, Brom oder Cyan. War Cyan zuge- 75
gen, so riecht die ursprüngliche Substanz nach Blausäure, und der Silberniederschlag löst sich etwas schwieriger in Ammon. Ueberzeugung durch Zusatz von Eisenvitriol, Natronlauge und dann von Salzsäure zur ursprünglichen

Lösung (§. 155). — War Brom zugegen, so färbt sich die ursprüngliche Lösung mit Chlorwasser gelb, bei kleinen Mengen nimmt man Chloroform oder Schwefelkohlenstoff zu Hülfe (§. 153). — War Brom und Cyan nicht zugegen, so rührt der Silberniederschlag von Chlor her.

6. Man setzt zu einer kleinen Probe der wässerigen Lösung vorsichtig 76 Salzsäure, bis eben deutlich sauer, taucht ein Streifchen Curcumapapier ein und trocknet dasselbe bei 100°C. Erscheint die eingetauchte Hälfte braunroth, so ist Borsäure zugegen. Ueberzeugung durch Zusatz von Schwefelsäure und Weingeist und Entzünden des letzteren (§. 144).
7. Auf Salpetersäure und Chlorsäure wird man in der Regel schon 77 bei der vorläufigen Prüfung hingeführt (6). Man überzeugt sich von der Anwesenheit der ersteren mit Schwefelsäure und Eisenvitriol (§. 159), von der letzteren durch Prüfung des festen Salzes mit concentrirter Schwefelsäure (§. 160).

Einfache Verbindungen.

A. In Wasser lösliche Körper. Auffindung der Säure.

II. Einer organischen.

§. 184.

Man überlegt vor Allem, welche Säuren überhaupt mit der gefundenen Base in Wasser lösliche Verbindungen bilden (vergl. Anhang IV.) und nimmt bei der folgenden Prüfung hierauf, wie auch auf das Resultat der vorläufigen Untersuchung Rücksicht.

Der folgende Gang setzt voraus, dass die organische Säure frei, oder an ein Alkali oder eine alkalische Erde gebunden vorhanden sei. Ist daher die Base eine andere, so muss sie zuvor abgeschieden werden. Gehört sie der Gruppe V. oder VI. an, so geschieht dies durch Schwefelwasserstoff, gehört sie zur Gruppe IV. durch Schwefelammonium. Nachdem die Schwefelmetalle abfiltrirt und überschüssiges Schwefelammonium durch Ansäuern mit Salzsäure, Erwärmen und Abfiltriren des Schwefels beseitigt ist, geht man zum folgenden Gange (78) über. — Ist die Base Thonerde oder Chromoxyd, so versuche man zunächst eine Ausfällung derselben durch Kochen mit kohlensaurem Natron; gelingt diese nicht, wie dies der Fall sein kann, wenn die Säure eine nicht flüchtige ist, so fälle man diese in einer neuen Portion der Lösung mit neutralem essigsaurem Bleioxyd, wasche den Niederschlag aus, vertheile ihn in Wasser, leite Schwefelwasserstoff ein, filtrire das Schwefelblei ab und verfähre mit dem Filtrat nach dem folgenden Gange. — Thonerde lässt sich aus ihren Verbindungen mit nicht flüchtigen organischen Säuren auch durch Wasserglaslösung als kiesel-saure Thonerde ausfällen.

1. Man setzt zu einem Theilchen der wässerigen Lösung Ammon bis zur 78
 schwach alkalischen Reaction, dann Chlorcalcium in nicht zu geringer
 Menge. Im Falle die Lösung neutral oder nur schwach sauer war,
 fügt man vor dem Zusatze des Chlorcalciums Chlorammonium zu.
 - a. Es entsteht kein Niederschlag, auch nicht nach dem Um-
 schütteln und nach Verlauf einiger Minuten: Abwesenheit
 der Oxalsäure und Weinsteinsäure. Man geht zu (80) über.
 - b. Es entsteht ein Niederschlag. Man setzt zu einer neuen 79
 Probe Kalkwasser im Ueberschuss und fügt alsdann zu dem ent-
 standenen, in der Flüssigkeit suspendirten Niederschlage Salmiak-
 lösung.
 - α. *Der Niederschlag verschwindet*: Weinsteinsäure. Ueberzeu-
 gung durch essigsaures Kali, oder durch das Verhalten des
 durch Chlorcalcium entstandenen, ausgewaschenen Niederschla-
 ges zu Aetznatron oder zu Ammon und salpetersaurem Sil-
 beroxyd (§. 163).
 - β. *Der Niederschlag verschwindet nicht*: Oxalsäure. Ueberzeu-
 gung durch concentrirte Schwefelsäure (§. 145).
2. Die Flüssigkeit von 1. a erhitzt man zum Kochen, erhält sie darin 80
 eine Zeit lang und setzt der kochenden Flüssigkeit noch etwas Am-
 mon zu.
 - a. Sie bleibt klar: keine Citronensäure. Man geht zu (81) über.
 - b. Sie trübt sich und setzt einen Niederschlag ab: Citronen-
 säure *). Man überzeugt sich, indem man das Bleisalz der Säure
 darstellt und das Verhalten des ausgewaschenen zu Ammon (worin
 es leicht löslich sein muss) prüft (§. 164).
3. Die Flüssigkeit von 2. a vermischt man mit Alkohol. 81
 - a. Sie bleibt klar auch bei längerem Stehen: keine Aepfelsäure,
 keine Bernsteinsäure. Man geht zu (82) über.
 - b. Sie wird gefällt: Aepfelsäure oder Bernsteinsäure. Man
 erhitzt eine Probe der ursprünglichen festen Substanz mit Sal-
 petersäure, verdampft damit zur Trockne, kocht den Rückstand
 mit einer Lösung von kohlen saurem Natron, filtrirt nöthigenfalls,
 neutralisirt genau mit Salzsäure und prüft eine Probe dieser
 Lösung mit Gypssolution, eine zweite mit Eisenchlorid. Eine
 Fällung (von oxalsaurem Kalk) durch jene zeigt Aepfelsäure, ein
 Niederschlag durch diese Bernsteinsäure an. Zu weiterer Ueber-
 zeugung stelle man das Bleisalz der betreffenden Säure dar und
 prüfe seine Eigenschaften, vergl. §. 165. 5 und §. 168. 5.

*) Enthält das Ammon Kohlen säure, so kann hier ein Niederschlag von koh-
 lensaurem Kalk entstehen, was zu beachten. Durch ihr Verhalten zu Salzsäure
 lassen sich kohlen saurer und citronensaurer Kalk leicht unterscheiden.

4. Man macht eine Probe der ursprünglichen Lösung, im Falle sie es 82
nicht schon ist, durch Ammon oder Salzsäure ganz neutral und setzt
Eisenchloridlösung zu.

a. Es entsteht ein röthlich-gelber voluminöser Nieder-
schlag: Benzoësäure. Ueberzeugung durch Behandeln der
trocknen ursprünglichen Substanz mit Salzsäure (§. 169. 2).

b. Es entsteht eine ziemlich intensive tiefrothe Färbung 83
der Flüssigkeit, und beim Kochen scheidet sich ein hell-
rothbrauner Niederschlag ab: Essigsäure oder Ameisensäure.

Man erwärmt ein Theilchen des zu untersuchenden festen
Salzes oder des durch Abdampfen der Flüssigkeit (wenn sie sauer
ist, muss zuvor Natron bis zur Neutralität zugesetzt werden) er-
haltenen Rückstandes mit Schwefelsäure und Alkohol (§. 171).
Geruch nach Essigäther gibt Essigsäure zu erkennen.

Von der Anwesenheit der Ameisensäure, auf welche man
schliessen muss, wenn man keine Essigsäure gefunden hat, über-
zeugt man sich durch salpetersaures Silberoxyd und Quecksilber-
chlorid (§. 172).

Einfache Verbindungen.

B. In Wasser unlösliche oder schwer lösliche, in Salzsäure,
Salpetersäure oder Königswasser lösliche Körper.

Auffindung der Base *).

§. 185.

Einen Theil der Lösung in Salzsäure, Salpetersäure oder Königs- 84
wasser verdünnt man mit Wasser**) und verfährt sodann zur Prüfung
auf Basen der zweiten, fünften und sechsten Gruppe nach §. 182,
indem man, im Falle die Auflösung eine salpetersaure ist, bei (46), im
Falle sie aber schon Salzsäure enthält, bei (50) beginnt. — Es ist hierbei
zu beachten, dass in Lösungen, welche nur durch Vermittelung von Salz-
säure bereitet werden, die Oxyde in der Regel in dem Zustande in Lö-
sung übergehen, in welchem sie vorhanden sind, während beim Auflösen
in Salpetersäure oder Königswasser niedrigere Oxydationsstufen theilweise
oder ganz in höhere überzugehen pflegen. Hat man daher etwa eine
Königswasserlösung bereitet und findet man darin Eisenoxyd, Quecksil-
beroxyd oder Zinnoxid, so bedarf es einer besonderen Prüfung um fest-

*) Bei diesem Gange ist zugleich auf einige Salze der alkalischen Erden Rück-
sicht genommen, da man geradezu auf dieselben hingeführt wird. — **) Entsteht
beim Zusatz des Wassers eine weisse Trübung oder Fällung, so deutet dieselbe
auf Antimon, Wismuth (möglichenfalls auch auf Zinn) vergleiche §. 121. 9 und
§. 131. 4. Man erwärmt mit Salzsäure, bis die Lösung wieder klar geworden,
und geht alsdann zu (50) über.

zustellen, in welcher Oxydationsstufe dieselben ursprünglich vorhanden waren, sofern sich die Sache nicht bereits aus dem Verhalten der Körper zu den Lösungsmitteln selbst mit Gewissheit ergibt. Oefters, z. B. bei Quecksilbersalzen, führt Behandlung mit Kali- oder Natronlauge sofort zur Entscheidung, indem diese aus Quecksilberoxydsalzen gelbes Oxyd, aus Quecksilberchlorür etc. schwarzes Oxydul abscheiden, während die Säuren an das Alkali treten und im Filtrate leicht nachzuweisen sind.

Bei der Prüfung auf Basen der dritten und vierten Gruppe mit Schwefelammonium nach (56) erleidet dagegen der gewöhnliche Gang unter Umständen eine Ausnahme, indem dabei Folgendes wohl zu beachten ist: Hat man einen in Wasser löslichen Körper und man bekommt bei Zusatz von Salmiak, Ammon und Schwefelammonium einen weissen Niederschlag, so kann dieser nur Schwefelzink, Thonerde- oder Kieselsäure-Hydrat sein, wie wir oben (59) gesehen haben. Anders verhält es sich, wenn der Körper in Wasser nicht löslich war, von Salzsäure aber aufgenommen wurde. Es kann nämlich alsdann ein solcher, durch Ammon bei Gegenwart von Salmiak hervorgebrachter, weisser Niederschlag auch von phosphorsauren, borsaauren, oxalsaauren, kieselsaauren alkalischen Erden oder von Fluorverbindungen ihrer Metalle herrühren, da diese alle in Wasser unlöslich, in Salzsäure aber löslich sind und sich somit beim Abstumpfen derselben (da sie auch in Salmiaklösung wenig löslich sind) ausscheiden. Bekommt man demnach bei Untersuchung einer sauren Lösung, unter den angeführten Umständen, bei Befolgung des in §. 182 angegebenen Ganges in (56) einen weissen Niederschlag, so verfährt man also:

1. Man erinnert sich, ob die vorläufige Prüfung auf Kieselsäure hat 85
schliessen lassen (20). Ist dies der Fall, so verdampft man eine Probe der salzsauren Lösung zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure und fügt Wasser zu. Ist Kieselsäure vorhanden, so bleibt sie ungelöst. In der Lösung bestimmt man die Base nach (56), beziehungsweise (62).
2. Man setzt zu einer Probe der ursprünglichen salzsauren Lösung et- 86
was Weinsteinssäure, dann Ammon im Ueberschuss.
 - a. *Es entsteht kein bleibender Niederschlag:* Abwesenheit der oben weiter genannten alkalisch erdigen Salze. — Man versetzt eine neue Probe der ursprünglichen Lösung mit Natronlauge im Ueberschuss und fügt zu der einen Hälfte der klaren Lösung Chlorammonium, zur anderen Schwefelwasserstoffwasser. Ein Niederschlag durch jenes zeigt Thonerde, durch dieses Zink an.
 - b. *Es entsteht ein bleibender Niederschlag:* Anwesenheit eines alkalisch erdigen Salzes.
- α. Man bringt eine Probe der ursprünglichen Substanz auf einem 87
Uhrglase mit ein wenig Braunstein, einigen Tropfen Wasser und

etwas concentrirter Schwefelsäure zusammen. Tritt alsbald Kohlensäureentwicklung ein, so ist das Salz ein oxalsaures. Die Base findet man, indem man eine neue Probe glüht, den Rückstand in verdünnter Salzsäure löst und die Lösung nach (62) prüft.

β. Auf Phosphorsäure und die damit verbundene alkalische 88 Erde prüft man, indem man zu einer Probe der salzsauren Lösung Ammon setzt, bis ein Niederschlag entsteht, dann Essigsäure, bis er sich wieder gelöst hat, endlich essigsaures Natron und einen Tropfen Eisenchlorid. Entsteht ein weisser flockiger Niederschlag, so ist Phosphorsäure zugegen. Man fügt jetzt etwas mehr Eisenchlorid zu, bis die Flüssigkeit deutlich roth geworden, kocht, filtrirt siedend und erkennt in dem nun phosphorsäurefreien Filtrate, nach Ausfällung etwa gelösten Eisens durch Ammon, die mit der Phosphorsäure verbunden gewesene alkalische Erde nach (62).

γ. Borsäure entdeckt man in der schwach salzsauren Lösung 89 mit Curcumapapier (§. 144), die damit verbundene Base, indem man eine Probe der ursprünglichen Substanz mit Wasser und kohlensaurem Natron kocht, filtrirt, auswäscht, das entstandene kohlensaure Salz in möglichst wenig verdünnter Salzsäure löst, die Lösung zur Trockne verdampft, den Rückstand mit Wasser behandelt und die nöthigenfalls filtrirte Lösung nach (62) untersucht.

δ. Auf Fluor prüft man, indem man ein Theilchen der ursprünglichen Substanz oder des in der salzsauren Lösung durch Ammon entstandenen Niederschlages mit Schwefelsäure erhitzt (§. 146). Nach Entfernung des Fluors untersucht man, welche alkalische Erde, jetzt an Schwefelsäure gebunden, im Rückstande ist (§. 188).

Einfache Verbindungen.

B. In Wasser unlösliche oder schwer lösliche, in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser lösliche Körper.

Auffindung der Säure.

I. Einer anorganischen.

§. 186.

1. Chlorsäure kann nicht zugegen sein, denn die chlorsauren Salze 90 sind sämmtlich in Wasser löslich; Salpetersäure, welche in Form eines basischen Salzes vorhanden sein kann, muss sich bereits beim Glühen in der Glasröhre zu erkennen gegeben haben, ebenso Cyan(8).

Wegen der in Wasser unlöslichen Cyanmetalle siehe §. 204. — Auf Kieselsäure wurde man beim Prüfen mit Phosphorsalz aufmerksam. Man überzeugt sich durch Abdampfen der salzsauren Lösung zur Trockne und Behandeln des Rückstandes mit Salzsäure und Wasser.

2. Die arsenige und Arsensäure, die Kohlensäure, die Chromsäure, sowie Schwefel in Form von Schwefelmetallen hat man schon bei der vorläufigen Untersuchung, bei der Lösung oder bei der Prüfung auf Basen gefunden, und zwar wurde man auf die Chromsäure durch die gelbe oder rothe Farbe der Verbindung, durch die Chlorentwicklung beim Kochen mit Salzsäure und durch die nachherige Auffindung von Chromoxyd in der Lösung hingewiesen. Ueberzeugung durch Zusammenschmelzen mit kohlensaurem Natron (§. 138).
3. Man kocht eine Probe der Substanz mit Salpetersäure. 92
 - a. Entwickelt sich dabei Stickoxydgas und scheidet sich Schwefel ab, so wird dadurch die Anwesenheit eines Schwefelmetalls bestätigt.
 - b. Entwickeln sich violette Dämpfe, so ist die Verbindung ein Jodmetall*).
 - c. Entwickeln sich rothbraune, chlorartig riechende Dämpfe, so ist sie ein Brommetall*). In diesem Falle färben die Dämpfe Stärkemehl gelb (§. 153).
4. Zu einem Theilchen der salpetersauren Lösung, welche man, im Falle 93 bei der Behandlung mit Salpetersäure ein darin unlöslicher Rückstand geblieben ist, zuvor filtrirt, setzt man, nach Verdünnung mit Wasser, salpetersaures Silberoxyd; weisser Niederschlag, nach dem Auswaschen in Ammon löslich, beim Erhitzen ohne Zersetzung schmelzend: Chlor*).
5. Man kocht eine Probe mit Salzsäure, filtrirt, wenn nöthig, und setzt, 94 nach Verdünnung mit Wasser, Chlorbaryum zu; entsteht ein weisser, auch bei Zusatz von viel Wasser nicht verschwindender Niederschlag, so ist die Säure Schwefelsäure.
6. Auf Borsäure prüft man nach §. 144. 6. 95
7. War von allen bisher genannten Säuren keine zugegen, so hat man Grund auf die Gegenwart von Phosphorsäure, von Oxalsäure oder von Fluor, oder auch auf die Abwesenheit einer Säure zu schliessen. — Auf die Gegenwart von Oxalsäure wird man meistens schon bei der vorläufigen Prüfung aufmerksam (8). Da man Phosphorsäure und Fluor bereits gefunden hat, wenn sie mit einer alka-

*) Zuweilen, namentlich in Quecksilber-Jodür, -Bromür und -Chlorür findet man die Halogene bequemer, wenn man die Substanz mit Kali- oder Natronlauge kocht, filtrirt und das Filtrat nach (73) prüft.

lischen Erde, und Oxalsäure, wenn sie mit Baryt, Strontian oder Kalk verbunden gewesen (87) bis (89), so hat man jetzt nur nöthig, auf dieselben zu prüfen, wenn eine andere Base gefunden worden ist. Man schlägt zu dem Ende die Base, wenn sie der Gruppe V. oder VI. angehört, mit Schwefelwasserstoff, wenn es eine der Gruppe IV. ist, mit Schwefelammonium nieder und filtrirt. Wurde mit Schwefelammonium ausgefällt, so fügt man zum Filtrate Salzsäure bis sauer, vertreibt im einen wie im anderen Falle den Schwefelwasserstoff durch Kochen und filtrirt wenn nöthig. — Von dieser Lösung prüft man alsdann eine Probe nach (70) auf Phosphorsäure, Oxalsäure und Fluor. — War die Base Thonerde, Chromoxyd oder — beziehungsweise — Magnesia, so prüft man auf Phosphorsäure mit der Lösung von molybdänsaurem Ammon in der salpetersauren Lösung der Substanz (§. 142. 10), auf Oxalsäure mit Braunstein und Schwefelsäure (§. 145), auf Fluor mit Schwefelsäure (§. 146).

Einfache Verbindungen.

B. In Wasser unlösliche oder schwer lösliche, in Säuren lösliche Körper. Auffindung der Säure.

II. Einer organischen.

§. 187.

1. Ameisensäure kann nicht zugegen sein, da deren Salze alle in Was- 96
ser löslich sind.
2. Essigsäure wird schon bei der vorläufigen Prüfung an der Aceton-
entwicklung leicht erkannt. Ueberzeugung durch Schwefelsäure und
Weingeist (§. 171).
3. Benzoësäure erkennt man in der Regel schon daran, dass sie sich
beim Auflösen in Salzsäure oder beim Erkalten der salzsauren Lösung
ausscheidet. Ueberzeugung durch Sublimation des ausgewaschenen
und getrockneten Niederschlages.
4. Man kocht eine Probe mit überschüssiger Lösung von kohlsaurem 97
Natron längere Zeit und filtrirt heiss ab. Man hat jetzt in den mei-
sten Fällen die organische Säure als Natronsalz in Lösung. Man
säuert letztere mit Salzsäure schwach an, vertreibt die Kohlensäure
durch Erwärmen und prüft diese Flüssigkeit wie oben §. 184 ange-
geben. Bei Basen der Gruppe IV. wie auch bei Anwesenheit von
Bleioxyd gelingt diese Abscheidung nicht vollständig. In solchen
Ausnahmefällen setze man, nach dem Kochen mit kohlsaurem Natron,
dem Filtrate Schwefelammonium zu, bis das Metalloxyd ausgefällt ist,
filtrire und verfahre wie eben angegeben.

Einfache Verbindungen.

C. In Wasser, in Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser unlösliche oder schwer lösliche Körper.

Auffindung der Base und der Säure.

§. 188.

Unter dieser Rubrik betrachten wir hier schwefelsauren Baryt, 98
 schwefelsauren Strontian, schwefelsauren Kalk, Fluorcalcium,
 Kieselerde, schwefelsaures Bleioxyd, Verbindungen des Bleies
 mit Chlor und Brom, des Silbers mit Chlor, Brom, Jod und Cyan.
 und endlich Schwefel und Kohle, als diejenigen Körper, welche von den
 hierher gehörigen allein häufig vorkommen. Hinsichtlich einfacher Sili-
 cate verweise ich auf §. 205, hinsichtlich der Ferro- oder Ferridcyanme-
 talle auf §. 204. Ob auf solche Rücksicht zu nehmen, lehrt die einlei-
 tende Prüfung.

Schwefelsaurer Kalk und Chlorblei sind in Wasser nicht unlöslich,
 schwefelsaures Bleioxyd kann in Salzsäure aufgelöst werden. Diese Ver-
 bindungen werden jedoch, da sie so schwer löslich sind, dass man selten
 eine totale Lösung bekommt, hier nochmals mit abgehandelt, damit die-
 selben, im Falle sie bei der Untersuchung der wässerigen oder sauren
 Lösung übersehen worden, hier gefunden werden.

1. Freier Schwefel muss bei der vorläufigen Prüfung bereits erkannt worden sein.
 2. Kohle ist in der Regel schwarz, in Königswasser unlöslich, auf Platinblech, welches man von unten mit dem Löthrohr erhitzt, stets verbrennlich, liefert, mit Salpeter verpufft, kohlen saures Kali.
 3. Man übergiesst eine geringe Menge der Substanz mit Schwefelammonium. 99
- a. Sie wird schwarz: deutet auf die Anwesenheit eines Blei- oder Silbersalzes.

a. Sie schmolz im Röhrchen ohne Zersetzung (3): Chlor-, Bromblei, — Chlor-, Brom-, Jod-Silber. Man schmelzt 1 Thl. der Verbindung mit 4 Thln. kohlen saurem Natronkali in einem kleinen Porzellantiegel, lässt erkalten, kocht den Rückstand mit Wasser aus und prüft das Filtrat auf Chlor, Brom und Jod nach (73), den Rückstand aber, welcher entweder metallisches Silber oder Bleioxyd ist, löst man in Salpetersäure und prüft die Lösung nach (46).

β. Sie entwickelte, in der Glasröhre geglüht, Cyan und hinterliess metallisches Silber: Cyansilber.

γ. Sie veränderte sich, in der Glasröhre geglüht, nicht: schwefelsaures Bleioxyd. Man kocht eine Probe mit kohlensaurer Natronlösung, filtrirt, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und prüft es mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure, — den ausgewaschenen Rückstand löst man in Salpetersäure und prüft die Lösung mit Schwefelwasserstoff und mit Schwefelsäure auf Blei.

b. Sie bleibt weiss: Abwesenheit eines schweren Metalloxyds. 100

Man reibt eine kleine Probe mit feinem Quarzpulver innig zusammen, befeuchtet das Gemenge in einem Tiegelchen mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure und erwärmt gelinde.

α. Es entwickeln sich weisse, Lackmus röthende, einen darüber gehaltenen Wassertropfen trübende (§. 150. 6) Nebel: deutet auf Fluorcalcium. Man zersetzt eine fein zerriebene Probe mit Schwefelsäure im Platintiegel und bestätigt die Anwesenheit des Fluors durch die Glasätzung (§. 146), den Rückstand kocht man mit Salzsäure, filtrirt und erkennt in der Lösung, nach Neutralisation mit Ammon, durch oxalsaures Ammon den Kalk.

β. Es entwickeln sich keine Lackmus röthende Nebel. Man mengt eine kleine Probe der sehr fein zerriebenen Substanz mit der vierfachen Quantität reinen kohlensauren Natronkalis und schmelzt im Platintiegel (auch wohl auf dem Platinblech). Die geschmolzene Masse kocht man mit Wasser, filtrirt, sofern ein Rückstand bleibt, und wäscht denselben aus. — Von dem Filtrat prüft man alsdann, nachdem man mit Salzsäure angesäuert hat, eine Probe auf Schwefelsäure mit Chlorbaryum, und, falls man diese nicht findet, eine andere auf Kieselsäure durch Abdampfen der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit (§. 150. 2).

War reine Kieselsäure zugegen, so muss sich die mit kohlensaurem Natronkali geschmolzene Masse in Wasser klar gelöst haben, enthielt jene aber kieselsaure Salze beigemennt, so blieben deren Basen unlöslich zurück und können weiter untersucht werden.

Wurde dagegen Schwefelsäure gefunden, so findet sich im Filter die damit verbunden gewesene alkalische Erde als kohlensaures Salz. Man löst sie nach dem Auswaschen in verdünnter Salzsäure, verdampft zur Trockne, behandelt den Rückstand mit Wasser und prüft nach (62) auf Baryt, Strontian und Kalk.

Zusammengesetzte Verbindungen *).

A. In Wasser lösliche und in Wasser unlösliche, aber in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser lösliche Körper.

Auffindung der Basen **).

§. 189 ***).

(Behandlung mit Salzsäure: Entdeckung des Silbers, Quecksilberoxyduls, [Bleies]).

Der systematische Weg zur Auffindung der Basen ist im Wesentlichen der nämliche, sei es, dass sich die Körper in Wasser, sei es, dass sie sich nur in Säuren lösten. Wo in Folge der verschiedenen Natur der ursprünglichen Lösung Unterscheidung einzelner Wege nothwendig wird, soll dies deutlich angegeben werden. 101

I. Man hat eine rein wässerige Lösung.

Man versetzt den zur Aufsuchung der Basen bestimmten Theil mit etwas Salzsäure.

1. Die Lösung reagirte vorher sauer oder war neutral. 102

- a. Es entsteht kein Niederschlag: zeigt die Abwesenheit von Silber und Quecksilberoxydul. Man geht zu §. 190 über.
- b. Es entsteht ein Niederschlag. Man setzt tropfenweise mehr Salzsäure zu, bis die Menge des Niederschlages nicht mehr zunimmt, fügt alsdann noch 6 bis 8 Tropfen Salzsäure weiter hinzu, schüttelt um und filtrirt.

(Der durch Salzsäure entstandene Niederschlag kann sein: Chlorsilber, Quecksilberchlorür, Chlорblei, ein basisches Antimonsalz, basisches Chlorwismuth, Metazinnchlorid, möglicher Weise auch Benzoësäure. Von diesen kann man, wenn genau nach der an-

*) Dieser Ausdruck wird hier und in der Folge für Verbindungen gebraucht, in welchen sämtliche häufiger vorkommende Basen, Säuren, Metalle und Metalloide vorausgesetzt werden. — **) Vergleiche hierzu die Erklärung im dritten Abschnitte, mit welcher man sich vor Allem bekannt machen muss. — Bei dem Gange ist zugleich auf die Säuren des Arsens und diejenigen Salze der alkalischen Erden Rücksicht genommen, welche sich in Salzsäure lösen und bei Neutralisation der Säure durch Ammon unverändert ausgeschieden werden. — ***) Vergleiche hierzu die Bemerkungen im dritten Abschnitte.

gegebenen Weise verfahren wurde, nur die drei ersten [etwa auch das sehr selten vorkommende Metazinnchlorid und Benzoësäure, welche jedoch hier nicht berücksichtigt wird] auf dem Filter haben, indem das basische Antimonsalz und das basische Chlorwismuth durch die überschüssig zugesetzte Salzsäure wieder gelöst wurden.)

Der auf dem Filter befindliche Niederschlag wird zweimal mit kaltem Wasser ausgewaschen, und das Filtrat sammt den Waschwässern nach §. 190 weiter untersucht.

(Entsteht bei der Vereinigung des ablaufenden Waschwassers mit dem sauren Filtrat eine Trübung [auf Antimon- oder Wismuth-Verbindungen, auch möglicher Weise auf Metazinnchlorid hindeutend], so verfährt man nichtsdestoweniger ohne Abänderung des weiteren Verfahrens nach §. 190.)

Mit dem auf dem Filter befindlichen Niederschlage verfährt man 103 in folgender Weise:

- a. Man übergiesst ihn auf dem Filter zum dritten Male und zwar mit heissem Wasser und prüft das Filtrat mit Schwefelwasserstoff sowie mit Schwefelsäure auf Blei. (Wenn man keine Niederschläge bekommt, wird dadurch nur angezeigt, dass in dem durch Salzsäure erhaltenen Niederschlage kein Blei ist, nicht aber, dass überhaupt keins vorhanden, da ja verdünnte Bleilösungen durch Salzsäure nicht gefällt werden.)
- β. Man übergiesst den auf dem Filter befindlichen, zum dritten Male ausgewaschenen Niederschlag mit Ammon. Wird er schwarz oder grau, so ist Quecksilberoxydul zugegen.
- γ. Zu der bei β ablaufenden ammonhaltigen Flüssigkeit setzt man Salpetersäure bis zur stark sauren Reaction. Entsteht ein weisser käsiger Niederschlag oder — bei geringen Mengen — ein Opalisiren der Flüssigkeit, so ist Silber zugegen. (Im Falle Blei im Niederschlage war, erscheint die ammonhaltige Lösung meist trübe von sich ausscheidendem basischem Bleisalz. Dies hat auf die Silberprüfung keinen Einfluss, da sich beim Zusatz der Salpetersäure das basische Bleisalz löst.)

2. Die wässrige Lösung reagirte alkalisch.

104

- a. Es entsteht durch den Zusatz von Salzsäure bis zur stark sauren Reaction keine Gasentwicklung und kein Niederschlag, oder der entstandene löst sich beim Zusatz von mehr Säure wieder auf. Man geht zu §. 190 über.
- b. Es entsteht durch den Zusatz der Salzsäure ein Niederschlag, der sich im Ueberschuss derselben auch beim Kochen nicht löst.

α. Es entwickelt sich zu gleicher Zeit weder Schwefelwasserstoff noch Blausäure. Man filtrirt ab und verfährt mit dem Filtrate nach §. 190.

aa. Der Niederschlag ist weiss. Er kann alsdann ein in Wasser und Salzsäure schwer- oder unlösliches Blei- oder Silbersalz (Chlorblei, schwefelsaures Bleioxyd, Chlorsilber u. s. w.) oder auch Kieselsäurehydrat sein. Man prüft ihn auf die Basen und Säuren der angeführten Verbindungen nach §. 203 mit Berücksichtigung dessen, dass sich etwa gefundenes Chlorblei oder Chlorsilber erst bei dem Verfahren selbst gebildet haben kann.

bb. Der Niederschlag ist gelb oder orange; so kann er Schwefelarsen, wenn er nicht lange oder nur mit verdünnter Salzsäure gekocht wurde, auch Schwefelantimon oder Zinnsulfid sein, welche aufgelöst waren in Ammon, Kali, Natron, phosphorsaurem Natron oder einer anderen alkalischen Flüssigkeit, mit Ausnahme alkalischer Schwefel- und Cyanmetalle. Man behandelt den Niederschlag, welcher auch Kieselsäurehydrat enthalten kann, nach (40).

β. Es entwickelt sich zu gleicher Zeit Schwefelwasserstoff, aber keine Blausäure).*

aa. Der Niederschlag ist ein rein weisser von ausgeschiedenem Schwefel. Alsdann ist in der Regel ein höher geschwefeltes alkalisches Schwefelmetall vorhanden. Die Anwesenheit eines solchen gibt sich auch dadurch zu erkennen, dass die alkalische Lösung gelb oder braungelb erscheint, und dass sich beim Säurezusatz neben dem Geruch nach Schwefelwasserstoff ein solcher nach Wasserstoffschwefel erkennen lässt. Man kocht, filtrirt ab und verfährt mit dem Filtrate nach §. 194, mit dem Niederschlage nach §. 203.

bb. Der Niederschlag ist gefärbt. In dem Falle kann man auf ein metallisches Schwefelsalz, d. h. auf die Verbindung einer alkalischen Sulfobase mit einer metallischen Sulfosäure schliessen. Der Niederschlag wird also Schwefelgold, Schwefelplatin, Schwefelzinn, Schwefelantimon oder Schwefelarsen sein. Er könnte jedoch auch aus Quecksilbersulfid, sowie aus Schwefelkupfer oder Schwefelnickel bestehen, oder solche enthalten (da ersteres

*) Sollte der Geruch des sich unter den angegebenen Umständen entwickelnden Gases über die Abwesenheit oder Gegenwart der Blausäure im Zweifel lassen, so braucht man nur einem anderen Pröbchen der Flüssigkeit vor dem Zusatz der Salzsäure etwas chromsaures Kali zuzufügen.

sich in Schwefelkalium leicht, in Schwefelammonium spurenweise löst, letztere in Schwefelammonium ein wenig löslich sind). Man filtrirt ab, verfährt mit dem Filtrat nach §. 194, mit dem Niederschlage nach (40).

γ. *Es entwickelt sich zu gleicher Zeit Blausäure mit oder ohne Schwefelwasserstoff.* Alsdann ist ein alkalisches Cyanmetall und bei gleichzeitiger Schwefelwasserstoffentwicklung auch ein alkalisches Schwefelmetall zugegen. In diesem Falle kann der Niederschlag ausser den in α und β genannten Verbindungen noch viele andere enthalten (z. B. Cyannickel, Cyansilber u. s. w.). Man kocht unter Zusatz von mehr Salzsäure, auch wohl von Salpetersäure, bis alle Blausäure verjagt ist, und verfährt mit der erhaltenen Lösung oder der von einem etwa gebliebenen Rückstande (welcher nach §. 203, beziehungsweise nach §. 204 zu untersuchen wäre) abfiltrirten Flüssigkeit nach §. 190.

c. *Es entsteht durch den Zusatz von Salzsäure kein bleibender Niederschlag, aber eine Gasentwicklung.* 108

α. *Das entweichende Gas riecht nach Schwefelwasserstoff:* dies deutet auf ein Einfach-Schwefelalkalimetall oder auch auf ein Sulfosalz mit alkalischer oder alkalisch-erdiger Basis. Man verfährt nach §. 194.

β. *Das entweichende Gas ist geruchlos,* so ist es Kohlensäure, die an ein Alkali gebunden war. Man geht zu §. 190 über.

γ. *Das entweichende Gas riecht nach Cyanwasserstoff* (gleichgültig ob ausserdem Schwefelwasserstoff oder Kohlensäure sich entwickelt oder nicht): deutet auf ein alkalisches Cyanmetall. Man kocht, bis alle Blausäure verjagt ist, und geht zu §. 190 über.

II. *Man hat eine salzsaure oder eine Königswasser-Lösung.*
Man verfährt mit derselben nach §. 190.

III. *Man hat eine salpetersaure Lösung.*

Man verdünnt eine Probe mit Wasser, fügt, wenn hierdurch Trübung oder Niederschlag entstehen sollte (auf Wismuth deutend) Salpetersäure hinzu, bis die Flüssigkeit wieder klar geworden, dann Salzsäure. 109

1. *Es entsteht hierdurch kein Niederschlag:* Abwesenheit von Silber und Quecksilberoxydul. Man verfährt mit der Hauptlösung nach §. 190.

2. *Es entsteht hierdurch ein Niederschlag.* Man verfährt mit einem grösseren Theile der salpetersauren Lösung wie mit der Probe, filtrirt den nach (103) zu untersuchenden Niederschlag ab und untersucht das Filtrat nach §. 190.

§. 190 *).

(Behandlung mit Schwefelwasserstoff, Fällung der Metalloxyde der Gruppen V. zweite Abth. u. VI.)

Zu einem *kleinen Theile* der sauren, klaren Lösung setzt man Schwefelwasserstoffwasser, bis der Geruch nach dem Umschütteln deutlich hervortritt, und erwärmt gelinde.

1. Es entsteht kein Niederschlag, auch nicht nach einiger Zeit. 110
Man geht zu §. 194 über, denn Blei, Wismuth, Cadmium, Kupfer, Quecksilber, Gold, Platin, Antimon, Zinn und Arsenik**) sind nicht zugegen***); ausserdem wird auch die Abwesenheit des Eisenoxys und der Chromsäure dadurch angedeutet.

2. Es entsteht ein Niederschlag:

a. *Er ist rein weiss*, dünn, feinpulverig, und verschwindet nicht durch 111
Zusatz von Salzsäure. Er ist ausgeschiedener Schwefel und lässt Eisenoxyd vermuthen †). Alle übrigen in (110) genannten Metalle können nicht zugegen sein. Man verfährt mit der Hauptlösung nach §. 194.

b. *Er ist gefärbt*.

Man setzt alsdann zum grösseren Theile der sauren oder angesäuerten Lösung, am besten in einem kleinen Kolben, Schwefelwasserstoffwasser im Ueberschuss, das heisst, bis die Lösung nach dem Umschütteln deutlich darnach riecht, und der Niederschlag sich durch weiteren Zusatz nicht vermehrt, — erhitzt gelinde, schüttelt einige Zeit sehr stark, filtrirt ab, bewahrt das Filtrat (welches die vorhandenen Oxyde der Gruppen I. bis IV. enthält) zur weiteren Untersuchung nach §. 194 auf, den Niederschlag aber (der die Schwefelverbindungen der vorhandenen Metalle der Gruppen V. und VI. enthält) wäscht man sorgfältig (vergl. Seite 13) aus. 112

*) Vergleiche hierzu die Bemerkungen im dritten Abschnitte.

) Um von der Abwesenheit der Arsensäure vollkommen überzeugt zu sein, muss man die Probe längere Zeit unter gelinder Erhitzung (bei etwa 70°C.) stehen lassen, oder vor dem Zusatz des Schwefelwasserstoffs mit schwelliger Säure erhitzen (vergl. §. 133. 3). Ob man dazu Grund hat, lehrt meist schon die einleitende Prüfung. — *) Wenn die Lösung sehr viel freie Säure enthält, so erhält man oft die Niederschläge erst nach dem Verdünnen mit Wasser. — †) Bei Gegenwart von schwelliger Säure, Jodsäure, Bromsäure, welche wir nicht in den analytischen Gang aufgenommen haben, wie auch bei der der Chromsäure und Chlorsäure und des freien Chlors, wird gleichfalls Schwefel ausgeschieden. Bei Gegenwart von Chromsäure ist die Ausscheidung des Schwefels von einer Reduction derselben zu Oxyd begleitet, in Folge welcher die rothgelbe Farbe der Lösung in eine grüne übergeht (vergl. §. 138). — Der in der grünen Lösung suspendirte weisse Schwefel erscheint anfangs wie ein grüner Niederschlag und führt Anfänger häufig irre.

In manchen Fällen, ganz besonders aber wenn man Grund hat Arsenik zu vermuthen, ist es zweckmässiger, Schwefelwasserstoffgas durch die mit Wasser verdünnte Lösung streichen zu lassen. Hat man Grund auf die Anwesenheit von Arsensäure zu schliessen, so erhitzt man die Flüssigkeit während der Behandlung mit Schwefelwasserstoff auf etwa 70° C.

Ist der Niederschlag gelb, so ist sein Hauptbestandtheil Schwefelarsen, Zinnsulfid oder Schwefelcadmium; ist er orangefarben, so wird dadurch Schwefelantimon angedeutet; ist er braun oder schwarz, so muss wenigstens eins der folgenden Oxyde zugegen sein: Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Quecksilberoxyd, Goldoxyd, Platinoxid, Zinnoxidul. Da aber auch in einem gelben Niederschlage kleine Antheile eines orangefarbenen, braunen, ja selbst schwarzen Niederschlages enthalten sein können, ohne dass man es dem Niederschlage an seiner Farbe mit Bestimmtheit ansehen kann, so geht man stets am sichersten, wenn man bei der Untersuchung jedes durch Schwefelwasserstoff entstandenen Niederschlages alle in (110) genannten Metalle voraussetzt und demgemäss so verfährt, wie es der folgende Paragraph vorschreibt. 113

§. 191 *).

(Behandlung des Schwefelwasserstoffniederschlags mit Schwefelammonium, Trennung der Gruppe V., zweite Abtheil. von der Gruppe VI.)

Man bringt ein kleines Theilchen des durch Schwefelwasserstoff in der angesäuerten Lösung entstandenen vollkommen ausgewaschenen Niederschlages in ein Proberöhrchen**), setzt ein wenig Wasser und zehn bis zwanzig Tropfen gelbliches Schwefelammonium zu und erwärmt eine kurze Zeit lang gelinde***). 114

*) Vergleiche hierzu die Bemerkungen im dritten Abschnitte. — **) Ist der Niederschlag einigermaassen bedeutend, so kann dies mittelst eines kleinen Spatels von Platin, Glas oder Horn leicht geschehen, ist er dagegen sehr gering, so stösst man die Spitze des Filters durch, spritzt den Niederschlag mit der Spritzflasche in das untergestellte Proberöhrchen und giesst, sobald sich derselbe abgesetzt hat, das überstehende Wasser ab. — ***) Wenn in der Lösung Kupfer vorhanden ist, was meist schon ihre Farbe, mit Sicherheit aber eine vorläufige Probe mit einem blanken Eisenstäbchen (vergl. §. 120. 10.) zu erkennen gibt, so muss anstatt des Schwefelammoniums, in welchem das Schwefelkupfer nicht ganz unlöslich ist (siehe §. 120. 5.), Schwefelnatriumlösung genommen und der Niederschlag damit gekocht werden. Enthält jedoch eine Flüssigkeit neben Kupfer Quecksilberoxyd (dessen Anwesenheit man fast immer schon beim Zusatz des Schwefelwasserstoffwassers aus den mannigfachen Farbenveränderungen des Niederschlages [§. 119. 3.], im Zweifelsfalle durch eine vorläufige Probe mit Zinnchlorür in der mit Salzsäure angesäuerten ursprünglichen Lösung, zu erkennen vermag), so muss, obgleich alsdann die Trennung der Schwefelmetalle der Antimongruppe vom Kupfersulfid nicht ganz vollständig ist, doch Schwefelammonium genommen werden, weil sich das

1. Der Niederschlag löst sich in Schwefelammonium (resp. Schwefelnatrium) ganz auf: Abwesenheit der Metalle der Gruppe V. (Cadmium, Blei, Wismuth, Kupfer, Quecksilber). Man verfährt mit dem Reste des Niederschlages (von welchem man ein Theilchen mit Schwefelammonium digerirt hatte) nach §. 192. (War der Schwefelwasserstoffniederschlag so gering, dass man seine ganze Menge zur Behandlung mit Schwefelammonium verwenden musste, so schlägt man die Schwefelammoniumlösung durch Zusatz von Salzsäure nieder, filtrirt und verfährt mit dem so wieder erhaltenen Niederschlage, nachdem er ausgewaschen ist, nach §. 192.)
2. Er löst sich nicht oder nicht vollständig, auch nicht beim Erhitzen mit mehr gelblichem Schwefelammonium (resp. Schwefelnatrium): Anwesenheit von Metallen der Gruppe V. Man verdünnt mit 4 bis 5 Thln. Wasser, filtrirt die Flüssigkeit ab und versetzt das Filtrat mit Salzsäure im geringen Ueberschuss.
 - a. Es entsteht bloss eine rein weisse Trübung von ausgeschiedenem Schwefel: Abwesenheit der Metalle der Gruppe VI. (Gold, Platin, Zinn, Antimon, Arsen *). Man verfährt mit dem Rest des Niederschlages (von dem man ein Theilchen mit Schwefelammonium digerirt hatte) nach §. 193.
 - b. Es entsteht ein gefärbter Niederschlag: Anwesenheit von Metallen der Gruppe VI. neben solchen der Gruppe V. Man verfährt mit dem ganzen durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlage wie mit der Probe, d. h. man digerirt ihn mit gelbem Schwefelammonium, beziehungsweise Schwefelnatrium, lässt absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit auf ein Filter, digerirt den im Röhrchen bleibenden Rückstand nochmals mit gelbem Schwefelammonium (resp. Schwefelnatrium) und filtrirt ab. Der Rückstand (die Schwefelmetalle der Gruppe V. enthaltend) wird ausgewaschen und zur weiteren Untersuchung nach §. 193 aufbewahrt **), —

Quecksilbersulfid in Schwefelnatrium lösen und so die weitere Untersuchung der Schwefelmetalle aus der Antimongruppe erschweren würde.

*) Dass dieser Schluss unsicher wird, wenn man den Schwefelwasserstoff-Niederschlag statt mit einer kleinen, mit einer grösseren Menge Schwefelammoniums behandelt hat, liegt auf der Hand; denn es scheidet sich in dem Falle so viel Schwefel aus, dass eine zugleich niedergeschlagene Spur Schwefelarsen oder Zinnsulfid nicht wahrzunehmen ist. Vergleiche auch Zusätze und Bemerkungen zu §. 190 und 191 im dritten Abschnitte der zweiten Abtheilung. — **) Setzt sich der in der schwefelammoniumhaltigen Flüssigkeit suspendirte, darin unlösliche Niederschlag leicht ab, so bringt man ihn nicht auf das Filter und wäscht ihn durch Decantiren aus. Setzt er sich hingegen schwer ab, so bringt man ihn mit auf das Filter, wäscht ihn aus, stösst alsdann ein Loch in die Spitze des Filters, spritzt ihn mit der Spritzflasche in ein Porzellanschälchen, erwärmt gelinde, wodurch er sich leichter absetzt, und giesst alsdann das überstehende Wasser ab. — Zuweilen sind die suspendirten Schwefelmetalle so fein zertheilt, dass die Flüssigkeit nicht leicht klar abfiltrirt werden kann. In dem Falle setze man der Flüssigkeit etwas Chlorammonium zu und lasse längere Zeit bei mässiger Wärme absetzen, bevor man filtrirt.

die Lösung aber (welche die Metalle der Gruppe VI. in der Form von Sulfosalzen enthält) verdünnt man mit Wasser, setzt Salzsäure zu bis zur deutlich sauren Reaction, erwärmt gelinde, filtrirt den entstandenen Niederschlag, welcher die Schwefelmetalle der Gruppe VI. gemengt mit Schwefel enthält, ab, wäscht vollständig aus und verfährt damit nach dem folgenden Paragraphen.

§. 192 *).

(Ermittelung der Metalle der Gruppe VI.: Arsen, Antimon, Zinn, Gold, Platin.)

Ist der aus den Schwefelmetallen der Gruppe VI. bestehende Niederschlag rein gelb, so deutet dies vorzugsweise auf Arsen und Zinnoxid; ist er deutlich orange-gelb, so ist jedenfalls Antimon zugegen; ist er braun oder schwarz, so weist dies auf Zinnoxidul, Platin oder Gold hin.

Mehr als dies lässt sich aus der Farbe des Niederschlages mit Gewissheit nicht erschliessen, und will man daher sicher gehen, so muss man auch einen gelben Niederschlag auf Antimon, Gold und Platin prüfen, denn kleine Mengen derselben werden von einer grossen Quantität Schwefelzinn oder Schwefelarsen völlig verdeckt. Man verfährt deshalb also:

Man erhitzt ein wenig des Niederschlages auf dem Deckel eines Porzellantiegels, auf einem Porzellan- oder Glasscherben **).

1. Es bleibt kein fixer Rückstand: muthmaassliche Anwesenheit des Arsens, Abwesenheit der übrigen Metalle der Gruppe VI. Ueberzeugung durch Reduction einer Probe des Niederschlages mit Cyankalium und Soda (§. 132. 12) ***). Ob das Arsen als arsenige oder als Arsensäure zugegen war, erforscht man nach den §. 134. 9 angegebenen Methoden. 118

2. Es bleibt ein fixer Rückstand. In dem Falle ist auf alle Metalle der Gruppe VI. Rücksicht zu nehmen. Man trocknet den Rest des Niederschlages auf dem Filter völlig, reibt denselben mit etwa 1 Thl. wasserfreiem kohlsaurem Natron und 1 Thl. salpetersaurem Natron zusammen und trägt das Gemenge in kleinen Portionen in ein Porzellantiegelchen, in welchem man zuvor 2 Thle. salpetersaures 120

*) Vergleiche hierzu die Bemerkungen im dritten Abschnitte. — **) Dass man diese Vorprüfung unterlassen kann, wenn der Niederschlag eine andere als eine gelbe Farbe hat, und dass sie nur dann ein entscheidendes Resultat haben kann, wenn der der Prüfung unterworfenen Niederschlag vollkommen ausgewaschen war, liegt auf der Hand. — ***) Enthält der Niederschlag viel freien Schwefel, so löst man das etwa darin vorhandene Schwefelarsen durch Digestion mit kohlsaurem Ammon auf, filtrirt, verdampft die Lösung unter Zusatz einer geringen Menge von kohlsaurem Natron zur Trockne und erhitzt diesen Rückstand mit Cyankalium und Soda.

Natron zum Schmelzen erhitzt hat *). — Sobald alles Oxydirbare oxydirt ist, giesst man die Schmelze in einen Porzellanscherben aus. Nach dem Erkalten weicht man die geschmolzene Masse **) (und zwar sowohl den in dem Tiegelchen noch hängenden Theil, als auch den ausgegossenen) mit kaltem Wasser auf, filtrirt den unlöslichen Rückstand (welcher bei Anwesenheit von Antimon, Zinn, Gold oder Platin geblieben sein muss) ab und wäscht ihn mit einer Mischung von etwa gleichen Theilen Wasser und Weingeist gut aus. (Letzterer wird zugesetzt, um der Lösung des antimonsauren Natrons vorzubeugen. — Die zum Auswaschen dienende Flüssigkeit lässt man nicht zu dem Filtrate laufen.) Filtrat und Rückstand werden nun folgendermaassen geprüft:

- a. Untersuchung des Filtrats auf Arsen (welches darin als 12
arsensaures Natron enthalten sein muss). Man säuert die Flüssigkeit mit Salpetersäure deutlich an ***), erhitzt, um Kohlensäure und salpetrige Säure auszutreiben und theilt die Flüssigkeit alsdann in zwei Theile. Zum einen setzt man salpetersaures Silberoxyd in nicht zu geringer Menge, filtrirt, im Falle sich Chlorsilber †) oder salpetrigsaures Silberoxyd ausscheiden sollte, giesst auf das Filtrat am Rande des schief zu haltenden Röhrchens hinab eine Schicht verdünntes Ammon (ein Theil gewöhnliches Ammon, zwei Theile Wasser) und lässt ohne zu schütteln eine Zeit lang stehen. Ein entstehender rothbrauner Niederschlag, der an der Berührungsfläche der beiden Schichten wolkenartig erscheint (er kann weit leichter bei auffallendem als bei durchfallendem Lichte wahrgenommen werden), zeigt Arsen an.

Ist dasselbe in einiger Menge vorhanden, so wird, wenn man die freie Salpetersäure der Lösung unter Umrühren mit Ammon genau sättigt, durch den entstehenden Niederschlag von arsen-saurem Silberoxyd die ganze Flüssigkeit bräunlich-roth.

*) Ist die Menge des Niederschlages so klein, dass diese Operation nicht gut ausgeführt werden kann, so schneidet man das Filter sammt dem Niederschlage nach dem Trocknen in kleine Stückchen, reibt diese mit etwas Soda und salpetersaurem Natron zusammen und trägt alsdann sowohl das Pulver, als die Papierstückchen in das schmelzende salpetersaure Natron. — Besser ist es jedoch in solchem Falle, sich wenn möglich eine grössere Menge des Niederschlages zu verschaffen, weil man sonst nur schwache Hoffnung hegen kann, alle vorhandenen Metalle der Gruppe VI. mit Sicherheit nachzuweisen. — **) Wären alle Schwefelmetalle der sechsten Gruppe vorhanden gewesen, so würde die geschmolzene Masse aus antimonsaurem und arsensaurem Natron, Zinnoxid, metallischem Gold und Platin, schwefelsaurem, kohlsaurem, salpetersaurem und etwas salpetrigsaurem Natron bestehen. Vergl. auch §. 134. 1. — ***) Beim Ansäuern der Lösung mit Salpetersäure kann sich, wenn man ein wenig viel Soda genommen oder sehr stark erhitzt hatte, ein geringer Niederschlag (Zinnoxidhydrat) ausscheiden. Man kann ihn abfiltriren und ebenso wie den ungelösten Rückstand prüfen. — †) Chlorsilber wird sich ausscheiden, wenn die Reagentien nicht ganz rein waren oder der Niederschlag nicht vollkommen ausgewaschen wurde.

Zum andern Theil der angesäuerten Lösung setzt man zunächst 122 Ammon, dann eine Mischung von schwefelsaurer Magnesia und Chlorammonium und reibt die Glaswände mit einem Glasstabe gelinde. Ein krystallinischer Niederschlag von arsensaurer Ammon-Magnesia, der sich oft erst bei längerem Stehen bildet und namentlich an den Wandungen absetzt, lässt Arsen erkennen. — Zu weiterer Bestätigung kann der Niederschlag nach dem Auswaschen mit ammonhaltigem Wasser in etwas verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung unter gelindem Erhitzen mit Schwefelwasserstoff gefällt oder das Arsen auf irgend eine Art in metallischer Form dargestellt werden. (Vergleiche §. 132 und §. 133.) Ob es in der Verbindung als arsenige oder als Arsen-Säure vorhanden war, erforscht man nach den §. 134. 9 angegebenen Methoden.

- b. Untersuchung des Rückstandes auf Antimon, Zinn, Gold, 123 Platin. (Da das Antimon als weisses, pulveriges antimonsaures Natron, das Zinn als weisses, flockiges Zinnoxid, das Gold und Platin in metallischem Zustande in dem Rückstande enthalten sein müssen, so gestattet das Aussehen desselben schon andeutende Schlüsse auf seine Natur, wobei jedoch zu bemerken, dass in diesem Rückstande, in Folge der geringen Löslichkeit des Schwefelkupfers in Schwefelammonium, zuweilen auch etwas Kupferoxyd sich finden kann. Man bringt den Niederschlag in die Höhlung eines Platintiegel-Deckels oder ein kleines Platinschälchen, erwärmt ihn mit Salzsäure, fügt etwas Wasser zu und legt alsdann, unbekümmert darum, ob sich der Niederschlag in der Salzsäure vollständig gelöst hat, oder nicht, ein compactes Stückchen reines (namentlich bleifreies) Zink hinein. Gold und Platin bleiben bei der ganzen Operation in dem Zustande, in welchem sie in der Schmelze waren, als regulinische Metalle, Zinn und Antimon gehen jetzt unter dem Einflusse des Zinks ebenfalls in diesen über. Das Antimon gibt sich sogleich oder doch nach kurzer Zeit durch die Schwarzfärbung des Platins zu erkennen. Sobald die Wasserstoffentwicklung fast beendigt ist, nimmt man den Rest des Zinks heraus, entfernt die Chlorzinklösung durch vorsichtiges Abgiessen, erwärmt die Metalle mit Salzsäure und prüft die Lösung, welche — im Fall Zinn vorhanden ist — Zinnchlorür enthalten muss, mittelst Quecksilberchlorids (§. 129. 8). In welcher Oxydationsstufe etwa gefundenes Zinn oder Antimon ursprünglich vorhanden, erforscht man nach §. 134. 7 und 8.

Nachdem man durch wiederholtes Auskochen mit Salzsäure 124 das Zinn und durch vollständiges Auswaschen mit Wasser alle Salzsäure entfernt hat, prüft man — sofern ein unlöslicher Rückstand bleibt — diesen in folgender Weise: Man erwärmt ihn in

dem Platinschälchen, in welchem er sich befindet, mit etwas Wasser unter Zusatz einiger Körnchen Weinsteinsäure, fügt alsdann etwas Salpetersäure zu und erwärmt gelinde. Löst sich der Rückstand vollständig, so ist kein Gold und Platin zugegen, bleibt ein Rückstand, so hat man ihn darauf zu prüfen. Man entfernt zu dem Ende die saure Lösung, in welcher durch Schwefelwasserstoff das Antimon nochmals nachgewiesen werden kann, durch Abgiessen und Auswaschen, erwärmt den Rückstand, nachdem er in ein Porzellanschälchen gebracht worden ist, mit etwas Königswasser, verdampft die Lösung bis zu einem kleinen Reste und prüft sie dann nach §. 128 auf Gold und Platin.

§. 193 *).

(Ermittelung der Metalloxyde der Gruppe V., zweite Abtheilung: Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Cadmiumoxyd, Quecksilberoxyd).

Der Niederschlag, welcher durch Schwefelammonium 125 nicht aufgelöst worden ist, wird, nach vollständigem Auswaschen, mit Salpetersäure gekocht. Es geschieht dies am besten in einer kleinen Porzellanschale. Man rührt dabei mit einem Glasstäbchen fortwährend um. Grosser Ueberschuss von Säure ist zu vermeiden.

- 1 Er löst sich auf und in der Flüssigkeit schwimmt nur der 126 ausgeschiedene, leichte, flockige, gelbe Schwefel: deutet auf Abwesenheit von Quecksilber. — Cadmium, Kupfer, Blei und Wismuth können zugegen sein. Man filtrirt von dem ausgeschiedenen Schwefel ab und verfährt mit der Flüssigkeit (nachdem man sie, im Falle allzuviel Salpetersäure zugegen sein sollte, von dem grössten Theile derselben durch Abdampfen befreit hat) folgendermaassen:

Man setzt zu einer Probe derselben verdünnte Schwefelsäure in nicht zu geringer Menge, erwärmt und lässt längere Zeit stehen.

- a. Es entsteht kein Niederschlag: Abwesenheit von Blei. Man 127 versetzt den Rest der Flüssigkeit mit Ammon im Ueberschuss und erwärmt.

- α. Es entsteht kein Niederschlag: Abwesenheit von Wismuth. — 128 Ist die Flüssigkeit blau, so ist die Gegenwart des Kupfers erwiesen; sehr geringe Spuren von Kupfer könnten jedoch übersehen werden, wenn man bloss die Färbung der ammonhaltigen Flüssigkeit berücksichtigen würde. — Um in dieser Beziehung sicher zu gehen und zur Prüfung auf Cadmium, dampft man

*) Vergleiche hierzu die Bemerkungen im dritten Abschnitte.

daher die ammonhaltige Lösung fast zur Trockne ein, setzt ein wenig Essigsäure und, wenn nöthig, etwas Wasser zu und prüft

aa. ein Theilchen mit Ferrocyankalium auf Kupfer. Rothbrauner Niederschlag oder bei sehr geringen Mengen bräunlich-hellrothe Trübung zeigt Kupfer. 129

bb. Den Rest versetzt man mit Schwefelwasserstoffwasser bis zum Vorwalten. Gelber Niederschlag: Cadmium. Kann man wegen gleichzeitiger Anwesenheit von Kupfer den Niederschlag von Schwefelcadmium nicht oder nicht deutlich erkennen, so lässt man den durch Schwefelwasserstoff entstandenen Niederschlag sich absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab und fügt zum Niederschlage Cyankaliumlösung, bis das Schwefelkupfer gelöst ist. Bleibt ein gelber Niederschlag ungelöst, so ist Cadmium zugegen, im anderen Falle nicht. 130

β. *Es entsteht ein Niederschlag:* Anwesenheit von Wismuth. Man filtrirt denselben ab, verfährt mit dem Filtrat zur Prüfung auf Kupfer und Cadmium nach (128); — mit dem ausgewaschenen Niederschlag aber zur näheren Prüfung auf Wismuth also: Man trocknet das Filter auf Fliesspapier etwas, nimmt den feuchten Niederschlag mit einem Platinspatel oder mit einem Messer ab, löst ihn auf einem Uhrglase in einer möglichst kleinen Menge Salzsäure und fügt sodann Wasser in nicht zu geringer Menge zu. — Milchige Trübung bestätigt die Anwesenheit des Wismuths. 131

b. *Es entsteht ein Niederschlag:* Anwesenheit von Blei. Man versetzt die gesammte Menge der salpetersauren Lösung in einem Porzellanschälchen mit verdünnter Schwefelsäure in nicht zu geringer Menge, verdampft im Wasserbade, bis die Salpetersäure entwichen, verdünnt den Rückstand mit etwas Schwefelsäure enthaltendem Wasser, filtrirt das unlöslich gebliebene schwefelsaure Bleioxyd sogleich ab und verfährt mit dem Filtrate zur Prüfung auf Wismuth, Kupfer und Cadmium nach (127)*), den Niederschlag aber prüft man, nach dem Auswaschen, nach einer der §. 123 beschriebenen Methoden. 132

2. Der Niederschlag der Schwefelmetalle löst sich in der kochenden Salpetersäure nicht vollkommen auf, sondern es bleibt ausser dem oben schwimmenden Schwefel ein Niederschlag zurück: wahrscheinlich (wenn der Niederschlag schwer und schwarz ist, fast mit Gewissheit) Quecksilberoxyd. Man lässt absitzen, filtrirt die noch auf Cadmium, Kupfer, Blei 133

*) Wegen eines anderen Ganges zur Unterscheidung des Cadmiums, Kupfers, Bleies und Wismuths siehe der zweiten Abtheilung dritten Abschnitt, Zusätze und Bemerkungen zu §. 193.

und Wismuth zu untersuchende Flüssigkeit ab, versetzt ein kleines Probchen davon mit viel Schwefelwasserstoffwasser und verfährt, im Falle ein Niederschlag oder eine Färbung entsteht, mit dem Reste des Filtrats nach (126).

Den Rückstand, welcher ausser Quecksilbersulfid auch, durch Einwirkung der Salpetersäure auf Schwefelblei entstandenes, schwefelsaures Bleioxyd, ferner Zinnoxid und möglichenfalls auch Schwefelgold und Schwefelplatin enthalten kann (die Trennung des Schwefelzinns, Schwefelgolds und Schwefelplatins von den Schwefelmetallen der fünften Gruppe gelingt häufig nicht vollständig), wäscht man aus und untersucht eine Hälfte auf Quecksilber*), indem man sie in etwas Salzsäure, unter Zusatz von ganz wenig chloresäurem Kali, löst und die Lösung mit Kupfer oder Zinnchlorür prüft (§. 119); — die andere Hälfte aber schmelzt man mit Cyankalium und Soda und behandelt die Schmelze mit Wasser. Bleiben Metallkörnchen, oder bleibt ein metallisches Pulver ungelöst, so wäscht man diesen Rückstand aus, erwärmt ihn mit Salpetersäure und prüft die Lösung mit Schwefelsäure auf Blei. Lässt Salpetersäure einen Rückstand, so ist aus demselben — nach dem Auswaschen — etwaiges Metazinnsäurehydrat nach §. 130. 1 als Metazinnchlorid auszuziehen. Bleibt nach dieser Behandlung ein schweres Metallpulver ungelöst, so erwärmt man dasselbe mit Königswasser und prüft die Lösung nach §. 128 auf Gold und Platin.

§. 194 **).

(Fällung mit Schwefelammonium, Abscheidung und Ermittlung der Oxyde der Gruppe III. und IV.: Thonerde, Chromoxyd, — Zinkoxyd, Manganoxydul, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Eisenoxyde, — sowie derjenigen Salze der alkalischen Erden, welche aus ihrer Lösung in Salzsäure durch Ammon gefällt werden: phosphorsaure, borsäure, oxalsäure, kieselsäure, sowie Fluormetalle.)

Ein Theilchen der Flüssigkeit, in welcher Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag hervorgebracht hat (110), oder die von dem entstandenen abfiltrirt ist (112), bringt man in ein Proberröhrchen, beobachtet, ob dieselbe gefärbt ist oder nicht***), kocht alsdann,

*) Hat man mit einer wässerigen oder mit einer Lösung in ganz verdünnter Salzsäure zu thun, so war das gefundene Quecksilberoxyd als solches in der ursprünglichen Substanz vorhanden. Ist die Lösung aber eine durch Kochen mit concentrirter Salzsäure oder durch Erhitzen mit Salpetersäure oder Königswasser bereitete, so kann es sich sehr leicht erst aus Oxydul gebildet haben. — **) Vergleiche hierzu die Bemerkungen im dritten Abschnitte. — ***) Ist die geprüfte Flüssigkeit farblos, so enthält sie kein Chrom. — Ist sie gefärbt, so lässt sich aus

um den darin etwa enthaltenen Schwefelwasserstoff zu verjagen, fügt einige Tropfen Salpetersäure zu, kocht, beachtet die Farbe der Flüssigkeit wiederum, setzt alsdann vorsichtig Ammon zu bis eben zur alkalischen Reaction, erhitzt, beobachtet, ob hierdurch ein Niederschlag entsteht, und setzt endlich, gleichgültig ob durch Ammon allein ein Niederschlag entstanden ist oder nicht, etwas Schwefelammonium zu.

- a. Es entstand weder durch Ammon noch durch Schwefel- 135
ammonium ein Niederschlag. Man geht zu §. 195 über, denn Eisen, Nickel, Kobalt, Zink, Mangan, Chromoxyd, Thonerde *), phosphorsaure, borsaure **), kiesel- und oxalsaure ***)) alkalische Erden, Fluorverbindungen der Metalle der alkalischen Erden und Kieselsäure — ursprünglich in Verbindung mit Alkalien — sind nicht zugegen.
- b. Es entstand durch Ammon kein Niederschlag, wohl aber 136
durch Schwefelammonium: Abwesenheit der phosphorsäuren, borsäuren **), kiesel- und oxalsäuren ***)) alkalischen Erden, der Fluorverbindungen der Metalle der alkalischen Erden, der Kieselsäure — ursprünglich in Verbindung mit Alkalien — sowie auch, wenn keine organischen Materien zugegen sind, des Eisens, des Chromoxyds und der Thonerde. Man geht zu (138) über.
- c. Es entstand schon durch Ammon ein Niederschlag. In 137
diesem Falle hat man zu bedenken: α . ob die ursprüngliche Lösung eine rein wässrige und neutral reagirende, oder β . ob sie eine saure oder alkalische ist; im ersteren Falle geht man zu (138) über, denn phosphorsaure, borsäure, oxalsaure und kiesel- und oxalsaure alkalische Erden, sowie die entsprechenden Fluorverbindungen und endlich Kieselsäure in Verbindung mit Alkalien können nicht zugegen sein, — im letzteren dagegen wendet man sich zu (150), denn man hat nunmehr auf alle in (135) genannten Körper Rücksicht zu nehmen.

der Art der Färbung Einiges entnehmen; so deutet eine grüne oder violette, nach dem Kochen jedenfalls grüne Färbung auf Chrom, eine hellgrüne auf Nickel, eine röthliche auf Kobalt, ein Gelbwerden beim Kochen mit Salpetersäure auf Eisen. Doch muss man stets daran denken, dass diese Färbungen nur wahrnehmbar sind, wenn etwas grössere Mengen der Metalloxyde zugegen sind, sowie daran, dass sich complementäre Farben, z. B. das Grün der Nickellösung und das Roth der Kobaltlösung vernichten, so zwar, dass eine Lösung beide enthalten und doch fast farblos erscheinen kann.

*) In Betreff der Thonerde und des Chromoxyds ist dieser Schluss nur dann richtig, wenn keine nichtflüchtigen organischen Substanzen, namentlich keine nichtflüchtigen Säuren (Citronensäure, Weinsteinsäure etc.) zugegen sind. — **) Die Fällung der borsäuren alkalischen Erden wird durch die Gegenwart von viel Chlorammonium leicht verhindert. — ***) Oxalsaure Magnesia wird aus salzsaurer Lösung durch Ammon erst nach längerer Zeit und nie vollständig gefällt; verdünnte Lösungen werden gar nicht niedergeschlagen.

1. Ermittlung der Basen der dritten und vierten Gruppe, 138
wenn phosphorsaure etc. Salze der alkalischen Erden nicht
zugegen sind *).

Man versetzt die in (134) genannte Flüssigkeit, von der man ein Theilchen einer vorläufigen Prüfung unterworfen hat, mit etwas Salmiak, dann mit Ammon, bis eben zur alkalischen Reaction, endlich mit Schwefelammonium, bis die Flüssigkeit nach dem Umschütteln deutlich danach riecht, schüttelt, bis der Niederschlag sich flockig abzuscheiden anfängt, erwärmt einige Zeit gelinde und filtrirt ab.

Das Filtrat **), welches die Basen der Gruppen II. und I. enthält oder enthalten kann, hebt man auf, um es später nach §. 195 zu untersuchen, mit dem Niederschlage aber verfährt man, nachdem er mit Wasser, dem man sehr wenig Schwefelammonium zugesetzt hat, ausgewaschen worden ist, also:

- a. Er ist rein weiss: Abwesenheit von Eisen, Kobalt, Nickel. Auf 139
alle übrigen Basen der dritten und vierten Gruppe muss geprüft werden, da die wenig intensiven Farben des Chromoxydhydrates und Schwefelmangans in einer grösseren Menge eines weissen Niederschlages verschwinden. — Man löst den Niederschlag in einer kleinen Schale in möglichst wenig Salzsäure unter Erwärmen auf, kocht — sofern sich hierbei Schwefelwasserstoff entwickelt — bis dieser völlig entwichen, concentrirt durch Abdampfen bis auf einen kleinen ***) Rest, setzt concentrirte ***) Natronlauge im Ueberschuss zu, erhitzt zum Kochen und erhält einige Zeit darin.

- α. Der entstandene Niederschlag hat sich im Ueberschuss der Na- 140
atronlauge vollständig gelöst: Abwesenheit des Mangans und Chroms, Anwesenheit von Thonerde oder Zinkoxyd. Man prüft eine Probe der alkalischen Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser auf Zink, den Rest säuert man mit Salzsäure an, setzt Ammon in geringem Ueberschusse zu und erwärmt. Weisses flockiger Niederschlag: Thonerde.

- β. Der entstandene Niederschlag hat sich im Ueberschuss der Na- 141
atronlauge nicht oder nicht vollständig gelöst: Man filtrirt ab und prüft das Filtrat nach (140) auf Zink und Thonerde; den

*) Dieser einfachere Gang ist für die meisten Zwecke vollkommen ausreichend, für recht genau auszuführende Analysen aber ist der (150) beginnende Gang empfehlenswerther, weil er auch die kleinen Mengen von alkalischen Erden finden lässt, die mit Thonerde oder Chromoxyd niedergefallen sein können. Bei Lösungen, welche die Farbe der Chromoxydsalze deutlich zeigen, also relativ viel Chromoxyd enthalten, ist stets nach (150) zu verfahren. — **) Ist dasselbe bräunlich, so deutet dies auf Nickel, dessen Schwefelmetall bekanntlich unter gewissen Umständen in Schwefelammonium etwas löslich ist. Das Verfahren erleidet hierdurch keine Modification. — ***) Vergl. hierzu §. 106. 6.

Niederschlag aber, welcher, wenn er Mangan enthält, braun oder bräunlich erscheint, behandelt man also:

aa. Lässt die Farbe der Lösung kein Chrom vermuthen, so prüft man den Niederschlag auf Mangan mittelst kohlensauren Natrons in der äusseren Löthrohrflamme.

bb. Deutet dagegen die Farbe der Lösung auf Chrom hin, so wird die Untersuchung des in Natronlauge unlöslichen Rückstandes complicirter, weil er in dem Falle auch Zinkoxyd und zwar möglichenfalls dessen ganze Menge enthalten kann (§. 112). Man löst daher den Niederschlag in Salzsäure, verdampft die Lösung auf einen kleinen Rest, verdünnt, stumpft die freie Säure durch kohlensaures Natron fast ab, fügt kohlensauren Baryt in einigem Ueberschuss zu, lässt kalt digeriren, bis die Flüssigkeit farblos geworden, filtrirt und prüft den Niederschlag auf Chrom durch Zusammenschmelzen mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali (§. 102. 8). Aus dem Filtrate aber entfernt man den Baryt durch Füllen mit etwas Schwefelsäure, filtrirt, verdampft bis zu einem kleinen Reste, fügt concentrirte Kali- oder Natronlauge im Ueberschusse zu und prüft das Filtrat auf Zink mit Schwefelwasserstoff, den Niederschlag aber — sofern ein solcher blieb — wie in aa auf Mangan. 142

b. Er ist nicht weiss: deutet auf Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt oder Nickel. Ist er schwarz oder neigt er sich ins Schwarze, so ist eins der drei letzten Metalle zugegen. Jedenfalls muss auf alle Oxyde der dritten und vierten Gruppe Rücksicht genommen werden. 143

Man übergiesst den ausgewaschenen Niederschlag (nachdem man ihn mit einem Spatel oder mittelst Durchspritzens vom Filter entfernt hat) mit kalter, ziemlich verdünnter Salzsäure in mässigem Ueberschuss.

a. *Er löst sich darin vollständig* (bis auf etwa ausgeschiedenen Schwefel): Abwesenheit von Kobalt und Nickel, wenigstens von irgend erheblichen Mengen derselben. 144

Man kocht, bis der Schwefelwasserstoff vollständig verjagt ist, fügt etwas Salpetersäure zu, kocht nochmals, filtrirt, wenn in der Flüssigkeit Schwefeltheilchen suspendirt sind, concentrirt durch Abdampfen bis auf einen kleinen Rest, fügt concentrirte Kali- oder Natronlauge im Ueberschuss zu, kocht, filtrirt den jedenfalls gebliebenen unlöslichen Niederschlag ab, wäscht ihn aus und geht nun erst zur Untersuchung des Filtrates, dann zur Prüfung des Niederschlages über.

- aa. Von dem *Filtrate* prüft man ein Theilchen mit Schwefelwasserstoff auf Zink, — den Rest, nach Ansäuern mit Salzsäure, mit Ammon auf Thonerde, vergleiche (140). 145
- bb. Von dem *Niederschlage* löst man ein Theilchen in Salzsäure und prüft mit Rhodankalium auf Eisen *), ein anderes prüft man auf Chrom durch Zusammenschmelzen mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali und Auskochen der Schmelze mit Wasser (§. 102. 8 **). Hat man Chrom nicht gefunden, so prüft man den Rest mittelst kohlen-sauren Natrons in der Oxydationsflamme auf Mangan. Ist dagegen Chrom zugegen, so behandelt man den Rest des Niederschlages zur Auffindung von Mangan und von Zink, welches alsdann, möglichenfalls seiner ganzen Menge nach, sich hier finden kann (§. 112) nach (142). 146
- β. *Er löst sich darin nicht vollständig, sondern es bleibt ein schwarzer Rückstand:* deutet auf Kobalt und Nickel. Man wäscht aus, prüft das Filtrat nach (144), den Niederschlag aber also: 147
- aa. Ein Theilchen prüft man mit Borax in der äusseren und dann in der inneren Löthrohrflamme. — Ist das Glas im Oxydationsfeuer heiss violett, kalt blassrothbraun, und wird es in der Reductionsflamme grau und trübe, so ist Nickel zugegen, — ist es dagegen warm wie kalt in der äusseren und inneren Flamme blau, so ist Kobalt zugegen. Da man im letzteren Falle die Gegenwart des Nickels nicht deutlich erkennen kann, so prüft man 148
- bb. den Rest des Niederschlages, indem man ihn sammt dem Filter im spiralförmig gewundenen Platindraht einäschert, die Asche mit etwas Salzsäure und einigen Tropfen Salpetersäure erhitzt, die Lösung filtrirt, dann fast zur Trockne verdampft, salpetrigsaures Kali und endlich Essigsäure zusetzt (§. 109. 12). Entsteht nach längerem Stehen in der Wärme ein gelber Niederschlag, so bestätigt derselbe die Anwesenheit des Kobalts. Man filtrirt nach etwa 12 Stunden ab und prüft das Filtrat mit Natronlauge auf Nickel. 149
2. Ermittlung der Basen der dritten und vierten Gruppe, 150 wenn die Möglichkeit vorliegt, dass mit denselben phosphorsaure, borsaure, oxalsaure, kieselsaure alkalische Erden, Fluorverbindungen ihrer Metalle oder auch Kiesel-

*) Ob das Eisen als Oxyd oder Oxydul zugegen war, muss durch Prüfung der ursprünglichen Lösung mit Ferridcyankalium und Rhodankalium ermittelt werden.

— **) Zeigt sich die Lösung durch mangansaures Natron grün, so erhitzt man sie mit einigen Tropfen Weingeist und filtrirt das ausgeschiedene Manganhyperoxyd ab.

säurehydrat niedergefallen sein können, d. h. wenn die ursprüngliche Lösung eine saure oder alkalische war, und bei der in (134) vorgenommenen Vorprüfung schon durch Ammon ein Niederschlag entstand.

Man versetzt die in (134) genannte Flüssigkeit mit etwas Salmiak, dann mit Ammon, bis eben zur alkalischen Reaction, endlich mit Schwefelammonium, bis die Flüssigkeit nach dem Umschütteln deutlich danach riecht, schüttelt, bis der Niederschlag sich flockig abzuschcheiden anfängt, erwärmt einige Zeit gelinde und filtrirt ab.

Das Filtrat, welches die Basen der Gruppen II. und I. enthält oder enthalten kann, hebt man auf, um es später nach §. 195 zu untersuchen, mit dem Niederschlage aber verfährt man, nachdem er mit Wasser, dem man sehr wenig Schwefelammonium zugesetzt hat, ausgewaschen worden ist, nach folgendem Gange. — Um die in demselben zu überwindenden Schwierigkeiten klar vor Augen zu stellen, erinnere ich daran, dass man in dem Niederschlage auf folgende Körper zu prüfen hat: Eisen, Nickel, Kobalt (verrathen sich schon durch schwarze oder schwärzliche Färbung des Niederschlages), Mangan, Zink, Chromoxyd (verrath sich meist schon durch die Farbe der Lösung), Thonerde, — Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia, welche letzteren niedergefallen sein können in Verbindung mit Phosphorsäure, Borsäure, Oxalsäure, Kieselsäure, in Form von Fluormetallen, oder auch in Verbindung mit Chromoxyd. Ausserdem kann sich auch freie Kieselsäure als Hydrat in dem Niederschlage befinden.

Da die ursprüngliche Substanz auf alle in ihr möglicherweise 151
enthaltenden Säuren später doch geprüft werden muss, so ist es nicht nothwendig, schon hier auf die erwähnten Säuren zu prüfen; da es aber oft von Interesse ist, dieselben sogleich kennen zu lernen, namentlich wenn man in dem Schwefelammoniumniederschlage grössere Mengen einer alkalischen Erde findet, so soll die Ermittlung der fraglichen Säuren nach der der Basen besprochen werden.

Man entfernt den Niederschlag unmittelbar nach beendigtem 152
Auswaschen vom Filter mit einem kleinen Spatel oder indem man ihn abspritzt, und übergiesst ihn mit verdünnter kalter Salzsäure in mässigem Ueberschuss.

- a. Es bleibt ein Rückstand. Man filtrirt denselben ab und ver- 153
fährt mit dem Filtrate nach (154). Der Niederschlag kann, wenn er schwarz ist, Schwefelnickel und Schwefelkobalt, ausserdem Kieselsäure und Schwefel enthalten. — Man wäscht ihn aus und prüft eine Probe mit Phosphorsalz vor dem Löthrohr in der äusseren Flamme. — Bleibt ein Kieselskelett ungelöst (§. 150. 8), so wird dadurch Kieselsäure erkannt, ist die Farbe der Perle blau, so zeigt dies Kobalt, ist sie röthlich, nach dem Erkalten gelb, Nickel an. Lässt die Farbe in Zweifel, so äschert man das den Rest des

Niederschlag enthaltende Filter ein und prüft auf Kobalt und Nickel mittelst salpetrigsauren Kalis etc. nach (149).

- b. Es bleibt (ausser etwas ausgeschiedenem Schwefel, dessen Reinheit nach dem Auswaschen und Trocknen durch Verbrennen desselben zu constatiren ist) kein Rückstand: Abwesenheit von Nickel und Kobalt, wenigstens von irgend bedeutenderen Mengen derselben. 154

Man kocht die Lösung bis der Schwefelwasserstoff entwichen, filtrirt sie wenn nöthig und stellt mit derselben folgende Prüfungen an:

- α. Man versetzt eine kleine Probe mit verdünnter Schwefelsäure. 155
Entsteht hierdurch ein Niederschlag, so kann derselbe schwefelsaurer Baryt und Strontian, möglichenfalls auch schwefelsaurer Kalk sein. — Man filtrirt ihn ab, wäscht ihn aus und prüft ihn entweder nach Seite 114, letzter Absatz (durch Flammenfärbung), oder man zersetzt ihn durch Kochen oder Schmelzen mit kohlen saurem Alkali, wäscht die kohlen sauren Salze aus, löst sie in Salzsäure, verdampft zur Trockne, nimmt mit Wasser auf und prüft die Lösung nach (164). — Die durch verdünnte Schwefelsäure nicht gefällte oder von dem entstandenen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit mischt man mit 3 Vol. Weingeist. Entsteht hierdurch ein Niederschlag, so ist derselbe schwefelsaurer Kalk. Man filtrirt ihn ab, löst ihn in Wasser und überzeugt sich durch Zusatz von oxalsaurem Ammon zu der Lösung.
- β. Eine grössere Probe erhitzt man mit etwas Salpetersäure und 156
prüft ein kleines Theilchen der Lösung mit Rhodankalium auf Eisen *); den ganzen Rest versetzt man mit soviel Eisenchlorid, dass ein Tropfen, auf einem Uhrglase mit einem Tropfen Ammon vermischt, einen gelblichen Niederschlag liefert **), verdampft die Flüssigkeit, am besten auf dem Wasserbade, bis auf einen kleinen Rest, fügt etwas Wasser, dann wenige Tropfen kohlen saure Natronlösung zu, um die freie Säure fast abzustumpfen, endlich kohlen sauren Baryt in einigem Ueberschuss, rührt um und lässt kalt stehen, bis die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit farblos geworden ist. Man filtrirt den Niederschlag aa. von der Lösung bb. ab und wäscht ihn aus.
- aa. Den Niederschlag kocht man nunmehr mit Natronlauge einige 157
Zeit, filtrirt und prüft das Filtrat durch Ansäuern mit Salzsäure, Zusatz von Ammon bis zur alkalischen Reaction und

*) Ob das Eisen als Oxydul oder Oxyd vorhanden war, muss durch Prüfung der ursprünglichen Lösung in Salzsäure mit Ferridcyankalium und Rhodankalium ermittelt werden. — **) Der Zusatz des Eisenchlorids ist nothwendig, um die Abscheidung etwa vorhandener Phosphorsäure und Kieselsäure zu bewerkstelligen.

Kochen auf Thonerde *), den in Natronlauge unlöslichen Theil des Niederschlages prüft man auf Chrom, indem man ihn mit kohlsaurem Natron und chlorsaurem Kali schmelzt (§. 102. 8).

- bb. Die *Lösung* versetzt man zunächst mit einigen Tropfen Salzsäure, kocht (um alle Kohlensäure zu entfernen) und fügt dann etwas Ammon und Schwefelammonium zu.

αα. *Es entsteht kein Niederschlag:* Abwesenheit von Mangan 158 und Zink. Man versetzt die Chlorbaryum enthaltende Lösung mit verdünnter Schwefelsäure in geringem Ueberschuss, kocht, filtrirt, übersättigt mit Ammon und versetzt mit oxalsaurem Ammon. Entsteht ein Niederschlag von oxalsaurem Kalk, so filtrirt man denselben ab und prüft das Filtrat mit phosphorsaurem Natron auf Magnesia.

ββ. *Es entsteht ein Niederschlag.* Man filtrirt denselben ab 159 und verfährt mit dem Filtrat nach (158). Den Niederschlag aber, der aus Schwefelmangan, Schwefelzink sowie aus Spuren von Schwefelkobalt und Schwefelnickel bestehen kann, wäscht man mit etwas Schwefelammonium enthaltendem Wasser aus und behandelt ihn sodann mit Essigsäure; diese löst unter Zurücklassung der übrigen etwaiges Schwefelmangan auf. Man filtrirt, kocht die Lösung mit Natronlauge und prüft einen etwa entstehenden Niederschlag mit kohlsaurem Natron in der äusseren Löthrohrflamme auf Mangan. Nachdem man die essigsäure Lösung durch Auswaschen entfernt hat, behandelt man den Niederschlag mit verdünnter Salzsäure. Ist Zink vorhanden, so löst es sich darin. Man kocht die abfiltrirte Flüssigkeit mit etwas Salpetersäure stark ein, fügt concentrirte Natronlauge im Ueberschuss zu, kocht, filtrirt nöthigenfalls und prüft das Filtrat mit Schwefelammonium auf Zink. Blieb bei der letzten Operation ein in Natronlauge unlöslicher Niederschlag, oder hinterliess die verdünnte Salzsäure einen schwarzen Rückstand, so hat man dieselben noch auf Kobalt und Nickel zu prüfen, wenn man diese Metalle noch nicht gefunden haben sollte; vergleiche (148) und (149).

*) Enthält die Lösung Kieselsäure, so kann der für Thonerde gehaltene Niederschlag auch Kieselsäure sein. Eine einfache Prüfung mit Phosphorsalz am Platindraht in der Löthrohrflamme belehrt, ob er letztere enthält. Ist dies der Fall, so glüht man den Rest des vermeintlichen Thonerdeniederschlags auf dem Deckel des Platintiegels, fügt etwas saures schwefelsaures Kali hinzu, schmelzt und behandelt mit Salzsäure. Es löst sich alsdann, unter Zurücklassung der Kieselsäure, die Thonerde; sie wird aus der Lösung durch Ammon gefällt.

Fresenius, qualitative Analyse.

7. Hat man in α und β alkalische Erden gefunden und wünscht man zu wissen, in Verbindung mit welchen Säuren sie in den Schwefelammoniumniederschlag übergegangen sind, so stellt man zur Ermittlung der fraglichen Säuren folgende Versuche mit dem Rest der salzsauren Lösung an:
- aa. Eine Probe lässt man in einem kleinen Schälchen oder Uhr- glase im Wasserbade verdampfen, trocknet den Rückstand im Wasserbade gut aus und behandelt ihn dann mit Salpeter- säure. Ist Kieselsäure in der Lösung gewesen, so bleibt sie jetzt ungelöst zurück. Die Lösung prüft man alsdann auf Phosphorsäure mittelst Molybdänsäure (§. 142. 10).
 - bb. Eine zweite versetzt man mit überschüssigem kohlen- saurem Natron, kocht einige Zeit, filtrirt und prüft die Hälfte des Filtrats auf Oxalsäure, indem man sie mit Essigsäure ansäuert und Gypslösung zufügt, — die andere Hälfte auf Borsäure, indem man sie mit Salzsäure schwach ansäuert und mit Curcumapapier prüft (§. 144 und §. 145).
 - cc. Den Rest fällt man mit Ammon, filtrirt, wäscht aus, trocknet und prüft den Niederschlag auf Fluor nach §. 146. 5.

§. 195 *).

(Abscheidung und Ermittlung der durch kohlen-saures Ammon bei Gegenwart von Salmiak fällbaren Oxyde der Gruppe II.:
Baryt, Strontian, Kalk.)

Man setzt zu einem Pröbchen der Flüssigkeit, in welcher Ammon und Schwefelammonium keinen Niederschlag hervor- gebracht haben (135), oder die von dem entstandenen abfil- trirt ist, Salmiak, wenn noch kein Ammonsalz in der Flüssig- keit vorhanden ist, dann kohlen-saures und etwas kaustisches Ammon und erwärmt eine Zeit lang sehr gelinde (nicht zum Kochen).

1. Es entsteht kein Niederschlag: Abwesenheit irgend grösserer Mengen von Baryt, Strontian und Kalk. — Man fügt, um auch Spuren derselben zu entdecken, zu einer zweiten Probe etwas schwefelsaures Ammon (durch Uebersättigung von verdünnter Schwefelsäure mit Ammon zu bereiten), entsteht eine Trübung, so werden dadurch Spur- ren von Baryt angezeigt, — zu einer dritten Probe setzt man etwas oxalsaures Ammon, trübt sich die Flüssigkeit, vielleicht erst nach einigem Stehen, so sind Spuren von Kalk zugegen. — Man verfährt

*) Vergl. hierzu die Bemerkungen im dritten Abschnitte.

mit dem ganzen Reste der Flüssigkeit nach §. 196, nachdem man zuvor etwaige Baryt- oder Kalkspuren durch die Reagentien entfernt hat, welche zu ihrer Auffindung dienten.

2. Es entsteht ein Niederschlag: Anwesenheit von Kalk, Baryt 164

oder Strontian. Man verfährt mit der ganzen Flüssigkeit, von welcher man ein Theilchen mit Ammon und kohlen-saurem Ammon geprüft hat, wie mit der Probe, filtrirt den entstehenden Niederschlag nach gelindem Erwärmen ab, prüft Proben des Filtrats auf noch darin möglichenfalls vorhandene Spuren von Baryt und Kalk mit schwefelsaurem und oxalsaurem Ammon, entfernt etwa gefundene mit Hilfe dieser Reagentien und verfährt mit der so von Baryt, Strontian und Kalk vollkommen befreiten Flüssigkeit zur Prüfung auf Magnesia nach §. 196. Den durch kohlen-saures Ammon erzeugten Niederschlag aber wäscht man aus, löst ihn in möglichst wenig verdünnter Salzsäure, verdampft die Lösung im Wasserbade zur Trockne, nimmt den Rückstand mit wenig Wasser auf und setzt zu einem Probchen dieser freie Säure nicht oder kaum mehr enthaltenden und concentrirten Lösung Gypssolution in nicht zu geringer Menge.

a. *Es entsteht dadurch auch nach längerer Zeit kein Niederschlag:* Abwesenheit von Baryt und Strontian *). Anwesenheit von Kalk. Ueberzeugung durch Versetzen einer zweiten Probe mit oxalsau-rem Ammon.

b. *Es entsteht durch Gypslösung ein Niederschlag.*

a. *Er entsteht sogleich:* zeigt Baryt an; zugleich kann noch Stron- 165
tian und Kalk zugegen sein.

Man verdampft den Rest der salzsauren Lösung des durch kohlen-saures Ammon entstandenen Niederschlages zur Trockne, digerirt den Rückstand mit starkem Weingeist, giesst die Lösung von dem ungelöst gebliebenen Chlorbaryum ab, verdünnt sie mit der gleichen Menge Wasser, versetzt sie mit einigen Tropfen Kieselfluorwasserstoffsäure (welche die kleine Menge Baryt, die sich in der Form von Chlorbaryum gelöst hatte, ausfällt), lässt längere Zeit stehen, filtrirt und versetzt das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure. Entsteht hierdurch ein Niederschlag, so ist Strontian oder Kalk, oder so sind beide zugegen. Man filtrirt den Niederschlag nach einiger Zeit ab und prüft ihn nach Seite 113 auf Strontian und Kalk, wobei zu bemerken, dass die Trennung der schwefelsauren Salze durch Kochen mit einer Lösung

*) Sehr geringe Strontianspuren lassen sich auf diesem Wege nicht mehr entdecken, da ja der schwefelsaure Strontian nicht unlöslich, sondern nur sehr schwer löslich ist. In Betreff der Nachweisung auch der kleinsten Strontianmengen vergl. daher §. 99.

von schwefelsaurem Ammon für gewöhnliche Fälle genügt, während bei sehr feinen Untersuchungen die salpetersauren Salze durch Aether-Weingeist zu trennen sind und der darin unlösliche Rückstand spectralanalytisch zu prüfen ist.

- β. *Er entsteht erst nach einiger Zeit:* zeigt die Abwesenheit des Baryts, die Anwesenheit des Strontians an. — Man versetzt den Rest der wässrigen Lösung der Chlormetalle mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Ammon in nicht zu geringer Menge und kocht unter Erneuerung des verdampfenden Wassers und unter Zusatz von Ammon, so dass die Flüssigkeit alkalisch bleibt, einige Zeit hindurch. Man filtrirt alsdann von dem ungelöst gebliebenen schwefelsauren Strontian ab und prüft das Filtrat auf Kalk mit oxalsaurem Ammon. 166

§. 196.

(Prüfung auf Magnesia.)

Von der Flüssigkeit, in welcher kohlen-saures, schwefel-saures und oxalsaures Ammon keine Niederschläge hervorgebracht haben (163), oder die von den entstandenen abfiltrirt ist (164), nimmt man eine Probe, fügt Ammon, dann etwas phosphorsaures Natron zu, reibt, sofern nicht sogleich ein Niederschlag entsteht, die Glaswände mit einem Glasstabe gelinde und lässt einige Zeit stehen.

1. Es entsteht kein Niederschlag: Abwesenheit der Magnesia. 167
Man verdampft eine weitere Probe der Flüssigkeit (zweckmässig in der Höhlung des Platintiegel-Deckels) zur Trockne und glüht gelinde. *Bleibt ein Rückstand*, so behandelt man den ganzen Rest der Flüssigkeit wie diese Probe und untersucht den mässig geglühten und dadurch von Ammonsalzen befreiten Rückstand auf Kali und Natron nach §. 197. — *Bleibt kein Rückstand*, so erkennt man daraus die Abwesenheit der fixen Alkalien und geht daher gleich zu §. 198 über.
2. Es entsteht ein krystallinischer Niederschlag: Anwesenheit der Magnesia*). Da man auf Alkalien nur dann sicher prüfen kann, 168

*) Phosphorsaure Ammon-Magnesia ist immer krystallinisch; erhält man daher durch phosphorsaures Natron einen geringen flockigen Niederschlag, so ist man nicht berechtigt auf Magnesia zu schliessen. Der geringe flockige Niederschlag, welcher hier zuweilen erhalten wird, ist phosphorsaure Thonerde. Man bekommt ihn dann, wenn Thonerde anwesend war und man beim Ausfällen der Oxyde der dritten und vierten Gruppe einen zu grossen Ammonüberschuss angewandt hat. Sein Auftreten ist durch den Umstand bedingt, dass phosphorsaure Thonerde in Ammonflüssigkeit weit unlöslicher ist als Thonerdehydrat. Phosphorsaure Thonerde unterscheidet sich von phosphorsaurer Ammonmagnesia durch ihre Löslichkeit in Kali- oder Natronlauge. Der Niederschlag ist, wenn man in dieser Weise prüfen will, zuvor abzufiltriren.

wenn die Magnesia entfernt ist, so verdampft man den ganzen Rest der Flüssigkeit zur Trockne und glüht, bis alle Ammonsalze entfernt sind. Man erwärmt den Rückstand mit etwas Wasser, setzt aus Barytkrystallen bereitetes Barytwasser*) zu, so lange noch ein Niederschlag entsteht, kocht, filtrirt ab, setzt zum Filtrat eine Mischung von kohlensaurem und etwas kaustischem Ammon in geringem Ueberschuss, erwärmt eine Zeit lang gelinde, filtrirt, verdampft das Filtrat unter Zusatz von etwas Chlorammonium (um etwa entstandene ätzende oder kohlensaure Alkalien in Chlormetalle überzuführen) zur Trockne, glüht schwach, löst in wenig Wasser, fällt, wenn nöthig, nochmals mit Ammon und kohlensaurem Ammon, verdampft neuerdings und prüft endlich den etwa gebliebenen gelinde geglühten Rückstand nach §. 197.

§. 197.

(Prüfung auf Kali und Natron.)

Der gelinde geglühte, von Ammonsalzen und alkalischen Erden freie Rückstand, welcher in (167) oder in (168) erhalten worden ist, muss nunmehr auf Kali und Natron untersucht werden. Man löst ihn zu dem Behufe in wenig Wasser, filtrirt wenn nöthig, dampft so weit ein, dass man nur noch einen ganz kleinen Rest Flüssigkeit hat, bringt die Hälfte derselben auf ein Uhrglas, während man die andere Hälfte in dem Porzellanschälchen lässt.

1. Zu der letzteren setzt man nach dem Erkalten einige Tropfen *Platinchloridlösung*. Entsteht sogleich oder nach einiger Zeit ein gelber krystallinischer Niederschlag, so ist Kali zugegen. Entsteht kein Niederschlag, so lässt man die Flüssigkeit in gelinder Wärme eintrocknen und behandelt den Rückstand mit sehr wenig Wasser (wenn nur Chlormetalle zugegen sind, noch besser mit einer Mischung von Wasser und Weingeist). Die kleinsten Spuren von Kali geben sich alsdann dadurch zu erkennen, dass eine geringe Menge eines schweren gelben Pulvers ungelöst bleibt (§. 89. 3). 169
2. Zu der anderen Hälfte fügt man etwas *antimonsaures Kali*. Entsteht dadurch sogleich oder nach einiger Zeit ein krystallinischer Niederschlag, so ist Natron zugegen. Die Abwesenheit sehr kleiner Mengen von Natron kann man erst dann mit Gewissheit annehmen, wenn auch nach zwölf Stunden keine Kryställchen von antimonsau- 170

*) Statt des Barytwassers kann man sich auch sehr gut einer dünnen Kalkmilch bedienen, welche durch wiederholtes Ausziehen mit Wasser von allen Alkalispuren befreit ist. Man fügt zur heissen Flüssigkeit unter Umrühren so lange zu, bis Curcumapapier stark gebräunt wird.

rem Natron entstanden sind. In Betreff der Krystallform des Niederschlages vergleiche man §. 90. 2.

§. 198.

(Prüfung auf Ammon.)

Es bleibt jetzt noch die Prüfung auf Ammon übrig. Man reibt 171 etwas des zu untersuchenden Körpers, oder, wenn es eine Flüssigkeit ist, einen Theil derselben mit einem Ueberschuss von Kalkhydrat und nöthigenfalls etwas Wasser zusammen. Riecht das entweichende Gas nach Ammoniak, bläuet es feuchtes geröthetes Lackmuspapier, und entstehen weisse Nebel, wenn man ein mit Salzsäure befeuchtetes Stäbchen ins Glas senkt, so ist Ammon zugegen. Am empfindlichsten ist die Probe, wenn man das Zusammenreiben in einem kleinen Becherglase vornimmt und dieses mit einer Glasplatte bedeckt, an deren Unterseite sich ein Stückchen feuchten Curcumapapiers oder feuchten gerötheten Lackmuspapiers befindet.

Zusammengesetzte Verbindungen.

A. 1. In Wasser lösliche Körper.

Auffindung der Säuren).*

I. Bei Abwesenheit organischer Säuren.

§. 199.

Man überlegt vor Allem, welche Säuren überhaupt mit den gefundenen Basen in Wasser lösliche Verbindungen bilden, und nimmt bei der folgenden Prüfung darauf Rücksicht. — Anfängern wird dabei die im Anhang IV. mitgetheilte Tabelle gute Dienste leisten.

1. Die Säuren des Arsens, sowie Kohlensäure, an Metalle oder 172 Wasserstoff gebundenen Schwefel, Chromsäure und Kieselsäure wird man in der Regel schon beim Aufsuchen der Basen erkannt haben, siehe (20), (67) und (68).
2. Man versetzt eine Probe der Lösung mit Chlorbaryum, oder, wenn Blei, Silber oder Quecksilberoxydul zugegen ist, mit salpetersaurem Baryt, und fügt, wenn die Flüssigkeit sauer reagirt, Ammon zu bis zur neutralen oder schwach alkalischen Reaction.
- a. Es entsteht kein Niederschlag: Abwesenheit der Schwefel- 173 säure, Phosphorsäure, Chromsäure, Kieselsäure, Oxalsäure, arseni-

*) Vergleiche hierzu die Erklärung im dritten Abschnitte.

gen und Arsensäure, wie auch grösserer Mengen von Borsäure und Fluorwasserstoffsäure*). Man geht zu (175) über.

b. Es entsteht ein Niederschlag. Man verdünnt die Flüssigkeit und setzt Salzsäure, beziehungsweise Salpetersäure, zu; löst sich der Niederschlag nicht oder nicht ganz, so ist Schwefelsäure vorhanden. 174

3. Man setzt zu einem Theile der Lösung salpetersaures Silberoxyd. Entsteht hierdurch kein Niederschlag, so prüft man die Reaction und fügt, wenn sie sauer ist, vorsichtig und so, dass sich die Flüssigkeiten nicht mischen, etwas verdünntes Ammon, wenn sie dagegen alkalisch reagirt, in gleicher Weise etwas verdünnte Salpetersäure hinzu und beobachtet genau, ob sich in der Berührungsschicht ein Niederschlag oder eine Trübung bildet. 175

a. Es ist weder sogleich noch später in der Berührungsschicht ein Niederschlag entstanden. Man geht zu (181) über; es ist weder Chlor, Brom, Jod, Cyan**), Ferro- und Ferridcyan, noch Schwefel, noch auch Phosphorsäure, Arsensäure, arsenige Säure, Chromsäure, Oxalsäure, Kieselsäure und, wenn die Lösung nicht zu verdünnt war, auch keine Borsäure zugegen. 176

b. Es ist ein Niederschlag entstanden. Man beobachtet die Farbe***), setzt alsdann Salpetersäure zu und schüttelt. 177

α. *Der Niederschlag löst sich vollkommen auf:* Man geht zu (181) über, denn es ist weder Chlor, noch Brom, Jod, Cyan, Ferro- und Ferridcyan, noch auch Schwefel vorhanden.

β. *Es bleibt ein Rückstand:* er deutet auf Chlor, Brom, Jod, Cyan, Ferro- oder Ferridcyan und, wenn er schwarz oder schwärzlich ist, auf Schwefelwasserstoff oder ein lösliches Schwefelmetall. — Die Gegenwart des Schwefels lässt sich nöthigenfalls durch Vermischen einer weiteren Probe mit etwas Kupferlösung oder mit einer Lösung von Bleioxyd in Natronlauge leicht bestätigen. 178

aa. Man prüft eine neue Probe der Flüssigkeit auf Jod und nachher auf Brom nach den in §. 157 angegebenen Methoden.

*) Bei Anwesenheit grösserer Mengen eines Ammonsalzes in der Lösung verliert dieser Schluss an Schärfe, weil Ammonsalze auf die Barytsalze der meisten der oben genannten Säuren (nicht auf schwefelsauren Baryt) einen mehr oder weniger lösenden Einfluss ausüben. — **) Dass das Cyan im Cyanquecksilber durch salpetersaures Silberoxyd nicht angezeigt wird, wurde (73) erwähnt. — ***) Chlor-, Brom-, Cyan- und Ferrocyan Silber, oxalsaures, kieselsaures und borsaures Silberoxyd sind weiss, Jodsilber, dreibasisch phosphorsaures und arsenigsaures Silberoxyd sind gelb, arsensaures Silberoxyd und Ferridcyan Silber sind braunroth, chromsaures Silberoxyd purpurroth, Schwefelsilber schwarz.

- bb. Man prüft eine kleine Probe mit Eisenchlorid auf Ferro- 179
cyan, eine zweite (sofern die Farbe des Silberniederschlags
dazu Veranlassung gibt) mit Eisenvitriol auf Ferridcyan.
(Bei beiden Proben muss, wenn die ursprüngliche Lösung al-
kalisch war, etwas Salzsäure hinzugesetzt werden.)
- cc. Cyan, wenn es in Form eines in Wasser löslichen einfachen
Cyanalkalimetalles zugegen ist, lässt sich gewöhnlich durch
den Geruch nach Blausäure erkennen, welchen die Substanz
schon so, stärker bei Zusatz von ein wenig verdünnter Schwef-
felsäure zeigt. — Im Falle Ferrocyan oder Ferridcyan nicht
zugegen ist, lässt sich das Cyan nach §. 155. 6. entdecken.
- dd. Im Falle Brom, Jod, Cyan, Ferrocyan, Ferridcyan und Schwefel 180
nicht zugegen sind, war der durch Salpetersäure nicht
gelöste Niederschlag Chlor-Silber.

War dagegen von den übrigen Körpern einer oder der
andere zugegen, so wird zuweilen eine besondere Prüfung
auf Chlor nothwendig, nämlich dann, wenn man aus den
Mengenverhältnissen der Niederschläge die Anwesenheit des
Chlors noch nicht mit Sicherheit erschliessen kann *). In
diesen seltenen Fällen bedient man sich der in §. 157 ange-
gebenen Methoden.

4. Man prüft eine neue Probe auf Salpetersäure mit Eisenvitriol 181
und Schwefelsäure (§. 159).
5. Chlorsäure erkennt man an der Gelbfärbung, welche eintritt, wenn
man ein wenig der festen Substanz auf einem Uhrglase in etwas con-
centrirte Schwefelsäure einträgt (§. 160).

Es bleiben jetzt noch die Untersuchungen auf Phosphorsäure,
Borsäure, Kieselsäure, Oxalsäure und Chromsäure, sowie die auf Fluor-
wasserstoff übrig.

Auf die fünf ersten Säuren braucht man nur dann zu prüfen,
wenn sowohl Chlorbaryum, als salpetersaures Silberoxyd in neutraler
Lösung Niederschläge hervorgebracht haben. Vergleiche übrigens
die Anmerkung zu (173).

6. Auf Phosphorsäure prüft man, indem man zu einer Probe Ammon 182
im Ueberschuss, dann Salmiak und schwefelsaure Magnesia setzt
(§. 142. 7). Sehr geringe Mengen von Phosphorsäure findet man am
leichtesten mit Molybdänsäure (§. 142. 10). Ist Arsensäure zugegen,
so scheidet man solche erst durch Ausfällung der angesäuerten, auf
etwa 70° C. erhitzten Lösung mittelst Schwefelwasserstoffgases ab.

*) Erhält man z. B. mit Silberlösung einen reichlichen in Salpetersäure un-
löslichen Niederschlag, während die weitere Prüfung nur Spuren von Jod oder
Brom ergab, so ist die Gegenwart des Chlors schon an und für sich erwiesen.

7. Oxalsäure und Fluorwasserstoffsäure findet man bei Zusatz von Chlorcalcium zu einer neuen Probe. Reagirt die Flüssigkeit sauer, so setzt man Ammon zu bis zu alkalischer Reaction. Entsteht durch Chlorcalcium ein Niederschlag, der bei Zusatz von Essigsäure nicht verschwindet, so ist eine derselben, oder so sind beide zugegen. Man prüft alsdann Proben der ursprünglichen Substanz nach §. 146. 5 auf Fluor, nach §. 145. 7 auf Oxalsäure.
8. Auf Borsäure prüft man, nach schwachem Ansäuern einer Probe 183 mit Salzsäure, mittelst Curcumapapiers (144. 6).
9. Sollte man Kieselsäure bei der Prüfung auf Basen noch nicht gefunden haben, so säuert man eine Probe mit Salzsäure an, verdampft zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Salzsäure (§. 150. 2).
10. Chromsäure gibt sich leicht durch die gelbe oder rothe Farbe der Lösung und durch den purpurrothen Niederschlag mit salpetersaurem Silberoxyd zu erkennen. — Im Zweifelsfalle prüft man darauf mit essigsauerm Bleioxyd unter Zusatz von Essigsäure (§. 138. 7) oder — wenn es sich um sehr geringe Spuren handelt — mit Blauholzabkochung (§. 138. 12).

Zusammengesetzte Verbindungen.

A. 1. In Wasser lösliche Körper.

Auffindung der Säuren.

II. Bei Anwesenheit organischer Säuren.

§. 200.

1. Die Prüfung auf die anorganischen Säuren, einschliesslich der Oxal- 184 säure, wird in der in §. 199 beschriebenen Weise vorgenommen. — Da die weinsteinsäuren und citronensäuren Salze des Baryts und Silberoxyds in Wasser unlöslich sind, so kann Weinsteinsäure und Citronensäure nur dann zugegen sein, wenn sowohl Chlorbaryum als salpetersaures Silberoxyd in der neutralen Flüssigkeit Niederschläge erzeugt haben, doch hat man auch bei dieser Folgerung darauf zu achten, dass die genannten Salze in Ammonsalzsolutionen etwas löslich sind.

Zur Prüfung auf die organischen Säuren gilt es zunächst, die Basen zu entfernen, deren Anwesenheit störend sein würde, d. h. alle der Gruppen III., IV., V. und VI. Man vollbringt deren Abscheidung nach den im Eingange des §. 184 beschriebenen Methoden und verfährt alsdann also:

2. Man macht eine Probe der hinlänglich concentrirten Flüssigkeit mit 185
Ammon schwach alkalisch, setzt etwas Salmiak, dann Chlorcalcium
in nicht zu geringer Menge zu, schüttelt tüchtig und lässt 10 bis
20 Minuten stehen.

a. Es entsteht weder sogleich, noch nach einiger Zeit ein
Niederschlag: Abwesenheit der Weinsteinsäure. Man geht zu (186)
über.

b. Es entsteht sogleich oder nach einiger Zeit ein Nieder-
schlag. Man filtrirt denselben ab, bewahrt das Filtrat zur wei-
teren Untersuchung nach (186) auf und wäscht aus.

Den Niederschlag digerirt und schüttelt man mit Natronlauge
ohne zu erwärmen, verdünnt alsdann mit etwas Wasser, filtrirt ab
und kocht das Filtrat eine Weile. Scheidet sich dadurch ein
Niederschlag aus, so lässt derselbe auf Weinsteinsäure schliessen.
Man filtrirt ihn heiss ab und unterwirft ihn der in §. 163. 8 an-
gegebenen Prüfung mit Ammon und salpetersaurem Silberoxyd.

3. Man vermischt die Flüssigkeit, in der Chlorcalcium keinen Nieder- 186
schlag hervorgebracht hat, oder die von dem entstandenen abfiltrirt
ist (in welchem letzteren Falle man noch etwas Chlorcalcium hinzu-
fügt), mit etwa 3 Raumtheilen Alkohol.

a. Es entsteht kein Niederschlag. Abwesenheit der Citronen- 187
säure, Aepfelsäure und Bernsteinsäure. Man geht zu (190) über.

b. Es entsteht ein Niederschlag. Man filtrirt ihn ab, verfährt 188
mit dem Filtrat nach (190), mit dem Niederschlag aber, nachdem
man ihn mit etwas Weingeist ausgewaschen hat, folgendermaassen:

Man löst ihn in wenig verdünnter Salzsäure auf dem Filter
auf, setzt zum Filtrat Ammon bis zur alkalischen Reaction und
erhitzt es alsdann eine Zeit lang zum Kochen.

α. Es bleibt klar: Abwesenheit der Citronensäure. Man setzt
der Flüssigkeit wieder Alkohol zu, filtrirt den Niederschlag,
welcher äpfelsauren und bernsteinsauren Kalk enthalten kann,
ab, wäscht ihn mit etwas Weingeist aus, löst ihn in einem Por-
zellanschälchen in starker Salpetersäure in nicht zu geringer
Menge und verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne (wobei
Bernsteinsäure unverändert bleibt, Aepfelsäure aber unter Ent-
wicklung von Kohlensäure in Oxalsäure übergeht). Den Rück-
stand kocht man mit einer überschüssigen Lösung von kohlen-
saurem Natron, filtrirt, neutralisirt mit Salzsäure genau, erhitzt,
um die Kohlensäure zu entfernen und versetzt eine kleine Probe
der Flüssigkeit mit Gypslösung. Entsteht ein weisser Nieder-
schlag von oxalsaurem Kalk, so lässt derselbe auf Aepfelsäure
schliessen. Auf Bernsteinsäure prüft man in dem Falle, indem

man den Rest der Flüssigkeit mit überschüssigem Chlorcalcium versetzt, abfiltrirt und das Filtrat mit Weingeist vermischt. Ein entstehender Niederschlag lässt die Bernsteinsäure erkennen. Ist aus Aepfelsäure gebildete Oxalsäure nicht zugegen gewesen, so prüft man den Rest der neutralisirten Flüssigkeit mit Eisenchlorid auf Bernsteinsäure (§. 168). Hat man Aepfelsäure gefunden, so stellt man sich zweckmässig nochmals Kalkniederschlag dar und prüft denselben nach der in §. 166 angegebenen Weise.

- β. Es entsteht ein schwerer, weisser Niederschlag: Anwesenheit von Citronensäure. Man filtrirt kochend ab und verfährt mit dem Filtrat zur Prüfung auf Aepfelsäure und Bernsteinsäure wie im Falle α. — Um ganz gewiss zu sein, dass der entstandene Niederschlag citronensaurer Kalk ist, löst man denselben zweckmässig nochmals in etwas Salzsäure, erhitzt, übersättigt wieder mit Ammon und kocht, wodurch der Niederschlag aufs Neue entstehen muss (vergl. §. 164. 3). 189
4. Zum Filtrat von (188) oder zu der Flüssigkeit, in welcher beim Vermischen mit Alkohol kein Niederschlag entstand (187), setzt man, nachdem der Alkohol durch Erhitzen verjagt worden ist, und nachdem man genau mit Salzsäure neutralisirt hat, Eisenchlorid. Entsteht kein hellbrauner, flockiger Niederschlag, so ist Benzoësäure nicht zugegen; entsteht einer, so lässt er auf sie schliessen. Man filtrirt zu weiterer Ueberzeugung ab, digerirt und erhitzt den ausgewaschenen Niederschlag mit Ammon im Ueberschuss, filtrirt ab, verdampft das Filtrat fast zur Trockne und prüft mit Salzsäure auf Benzoësäure (§. 169). Dieselbe kann man in der Regel auch in der ursprünglichen Substanz dadurch leicht erkennen, dass man ein Theilchen geradezu in verdünnte Salzsäure einträgt. Die Benzoësäure bleibt hierbei ungelöst. Man filtrirt sie ab und erhitzt auf Platinblech (§. 169. 1). 190
5. Man verdampft einen Theil der Lösung, nachdem sie, im Falle saurer Reaction, zuvor mit Natron gesättigt worden ist, zur Trockne, und übergiesst diesen Rückstand, oder, wenn man die ursprüngliche Substanz trocken hat, ein Theilchen derselben mit etwas Alkohol in einem Probirröhrchen, setzt etwa die gleiche Menge (dem Volumen nach) concentrirte Schwefelsäure zu und erhitzt zum Kochen. Entwickelt sich ein Geruch nach Essigäther, der sich meist bei oder nach dem Erkalten, wenn man umschüttelt, am deutlichsten erkennen lässt, so ist Essigsäure zugegen. 191
6. Auf Ameisensäure prüft man, indem man eine Probe mit salpetersaurem Silberoxyd in nicht zu geringer Menge, dann mit Natron versetzt, bis die Flüssigkeit genau neutral ist, und kocht. — Ist 192

Ameisensäure zugegen, so tritt Silberreduction ein (§. 172. 4). Man überzeugt sich von ihrer Gegenwart durch Quecksilberchlorid und durch salpetersaures Quecksilberoxydul (§. 172) *).

Zusammengesetzte Verbindungen.

A. 2. In Wasser unlösliche, in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser lösliche Körper.

Auffindung der Säuren.

I. Bei Abwesenheit organischer Säuren.

§. 201.

Bei diesen Verbindungen hat man auf alle Säuren, mit Ausnahme der Chlorsäure, Rücksicht zu nehmen. — Cyanverbindungen und kiesel-saure Salze werden nicht nach diesem Gange untersucht (vergl. §. 204 und 205).

1. Kohlensäure, Schwefel (in Form von Schwefelmetallen), arse- 19
nige Säure, Arsensäure, Chromsäure hat man bereits beim
Aufsuchen der Basen, Salpetersäure beim Glühen im Glasröhrchen
(8) erkannt.
2. Man mengt eine Probe der Substanz mit 4 Thln. reinem kohlen- 19
saurem Natronkali, setzt, wenn ein Schwefelmetall zugegen sein
sollte, etwas salpetersaures Natron zu, schmelzt bei Abwesenheit re-
ducirbarer Metalloxyde im Platintiegel, bei Anwesenheit solcher im
Porzellantiegel, kocht die geschmolzene Masse mit Wasser, fügt ein
wenig Salpetersäure zu, doch muss die Flüssigkeit noch alkalisch
bleiben, erhitzt nochmals, filtrirt und verfäht mit dem Filtrate zur
Nachweisung aller mit den Basen verbunden gewesenen Säuren nach
§. 199 **).
3. Da die phosphorsauren alkalischen Erden beim Schmelzen mit koh- 19
lensaurem Alkali nur unvollständig zerlegt werden, so löst man,

*) Bei Anwesenheit von Chromsäure lässt sich die Ameisensäure durch die entstehende Silber- und Quecksilberreduction nicht mit Bestimmtheit erkennen. Man versetzt in dem Falle die ursprüngliche Lösung mit etwas Schwefelsäure, dann schüttelt man mit überschüssigem Bleioxyd, filtrirt, setzt zum Filtrat verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss und destillirt. Das Destillat prüft man nach §. 173. — Auch bei Gegenwart von Weinsteinsäure geht man sicherer, wenn man die Ameisensäure zuerst unter Zusatz verdünnter Schwefelsäure abdestillirt. — **) War ein Schwefelmetall zugegen, so muss zur Prüfung auf Schwefelsäure eine besondere Portion der Substanz mit Salzsäure erhitzt und das Filtrat nach Wasserzusatz mit Chlorbaryum geprüft werden.

wenn alkalische Erden vorhanden sind und Phosphorsäure noch nicht gefunden worden ist, zweckmässig eine neue Probe in Salpetersäure und prüft auf Phosphorsäure mit Molybdänsäurelösung (§. 142. 10). Ist Kieselsäure oder Arsensäure zugegen, so bereitet man eine salzsaure Lösung, scheidet die genannten Säuren ab, verdampft die Lösung unter Zusatz von Salpetersäure fast zur Trockne, verdünnt mit salpetersäurehaltigem Wasser und prüft dann mit Molybdänlösung.

4. Auch auf Fluor prüft man, wenn die Untersuchung auf Basen alkalische Erden ergeben hat, zweckmässig eine besondere Portion nach §. 146. 5.
5. Kieselsäure kann man in der in (194) besprochenen Portion nur 196 suchen, wenn das Schmelzen im Platintiegel geschah. Fand es im Porzellantiegel statt, so prüft man eine besondere Probe durch Abdampfen der salzsauren oder salpetersauren Lösung (§. 150. 3).
6. Zur Prüfung auf Oxalsäure ist eine besondere Probe nach (198) zu behandeln.

Zusammengesetzte Verbindungen.

- A. 2. In Wasser unlösliche, in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser lösliche Körper.

Auffindung der Säuren.

II. Bei Anwesenheit organischer Säuren.

§. 202.

1. Die Prüfung auf anorganische Säuren wird vorgenommen nach den 197 Angaben des §. 201.
2. Auf Essigsäure prüft man nach §. 171. 7.
3. Einen Theil der Verbindung löst man in möglichst wenig Salzsäure, 198 filtrirt von etwaigem Rückstande, der durch Erhitzen auf Benzoesäure zu prüfen ist, ab, setzt kohlensaure Natronlösung im starken Ueberschuss, auch wohl noch etwas festes kohlensaures Natron zu, kocht einige Minuten und filtrirt von dem Niederschlage ab. — Man hat jetzt alle organischen Säuren an Natron gebunden in Lösung. Man concentrirt das Filtrat durch Abdampfen, säuert mit Salzsäure an, erhitzt, um die Kohlensäure auszutreiben und verfährt nach (185).

Zusammengesetzte Verbindungen.

B. In Wasser, sowie in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser unlösliche oder schwer lösliche Körper.

Ausmittlung der Basen, Säuren und nichtmetallischen Elemente.

§. 203 *).

Unter dieser Rubrik sind folgende Körper und Verbindungen aufzuführen:

Schwefelsaurer Baryt, Strontian und Kalk**),
 Schwefelsaures Bleioxyd ***) und Chlorblei †),
 Chlorsilber, Bromsilber, Jodsilber, Cyansilber ††), Ferro- und
 Ferridecyansilber †††),
 Kieselsäure und viele Silicate,
 Natürlich vorkommende oder stark gegläute Thonerde und manche
 Aluminate,
 Gegläutes Chromoxyd und Chromeisenstein (Chromoxyd-Eisen-
 oxydul),
 Gegläutes und natürlich vorkommendes Zinnoxyd (Zinnstein),
 Einige metaphosphorsaure und einige arsensaure Salze,
 Fluorcalcium und einige andere Fluorverbindungen,
 Schwefel,
 Kohle.

Von diesen Verbindungen wird man den gesperrt gedruckten häufiger begegnen. Den Silicaten ist, weil sie in der Mineralanalyse eine so wichtige Rolle spielen, noch ein besonderes Capitel (§. 205 bis 208) gewidmet.

Man stellt mit der in Wasser und Säuren unlöslichen Substanz zunächst die in a bis e genannten Vorprüfungen an, sofern die Menge der Substanz es irgend zulässt. Ist dies nicht der Fall, so geht man sogleich zu (205) über, muss aber alsdann die Anwesenheit aller im Eingange des Paragraphen genannten Körper voraussetzen.

*) Vergleiche hierzu die Bemerkungen im dritten Abschnitte. — **) Der schwefelsaure Kalk geht theilweise schon in die Wasserlösung und häufig vollständig in die durch Säuren bewirkte Lösung über. — ***) Das schwefelsaure Bleioxyd kann vollständig in die durch Säuren bewirkte Lösung übergehen. — †) Chlorblei kann hier nur gefunden werden, wenn der in Säuren unlösliche Niederschlag nicht vollständig mit heissem Wasser ausgewaschen worden ist. — ††) Bromsilber, Jodsilber und Cyansilber werden durch Kochen mit Königswasser zerlegt und in Chlorsilber verwandelt, sie können also hier nur gefunden werden, wenn man mit einer Substanz zu thun hat, die — weil sie sich auch in Königswasser nicht löste — geradezu nach §. 203 untersucht wird. — †††) In Betreff der Untersuchung dieser Verbindungen vergleiche auch §. 204.

a. Man untersucht genau die physikalische Beschaffenheit des Rückstandes, um zu erfahren, ob er gleichartig oder ungleichartig, sandig, feinpulverig, gleichmässig gefärbt, oder aus verschiedenfarbigen Theilchen gemengt ist etc. Sehr gute Dienste leistet hierbei das Mikroskop, auch wohl die Loupe. 200

b. Man erhitzt eine kleine Probe in einem unten zugeschmolzenen Glasröhrchen. — Entsteht brauner Dampf und sublimirt Schwefel, so ist solcher zugegen. 201

c. Ist die Substanz schwarz, so deutet dies in den meisten Fällen auf Kohle (Holzkohle, Steinkohle, Knochenkohle, Kienruss, Graphit etc.). Man erhitzt eine kleine Probe auf Platinblech von unten mit dem Löthrohre. Verbrennt die schwarzfärbende Substanz, so war sie Kohle. Graphit (schon an seinem Abfärbungsvermögen leicht zu erkennen) verbrennt nur bei Anwendung von Sauerstoffgas leicht. 202

d. Man erwärmt eine kleine Probe mit einem Stückchen Cyankalium und etwas Wasser einige Zeit, filtrirt und prüft das Filtrat mit Schwefelammonium. — Braunschwarzer Niederschlag zeigt an, dass der Rückstand Silberverbindungen enthält. 203

e. Sofern in d ein ungelöster Rückstand blieb, wäscht man denselben mit Wasser vollständig aus und betröpfelt ihn sodann, wenn er weiss ist, mit etwas Schwefelammonium. Wird er dadurch schwarz, so sind Bleisalze zugegen. Ist dagegen der Rückstand an und für sich schwarz, so erhitzt man ihn mit etwas essigsaurem Ammon unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure, filtrirt und prüft das Filtrat mit Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff auf Blei *). 204

Nach dem Resultate dieser Vorprüfungen richtet sich jetzt das weitere Verfahren.

1. a. Bleisalze sind nicht zugegen. Man geht zu (206) über. 205

b. Bleisalze sind zugegen. Man erhitzt die Substanz wiederholt mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Ammon, bis alles Bleisalz ausgezogen ist. Von dem Filtrat prüft man eine Probe auf Chlor, eine andere auf Schwefelsäure, den Rest durch Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure und durch Schwefelwasserstoff auf Blei. — Liess essigsaures Ammon einen Rückstand, so wäscht man denselben aus und behandelt ihn nach (206).

2. a. Silbersalze sind nicht zugegen. Man geht zu (207) über. 206

b. Silbersalze sind zugegen. Man digerirt die Substanz, welche bleifrei war oder durch das Ausziehen mit essigsaurem Ammon

*) Die Anwesenheit des Bleies in Silicaten, z. B. in bleihaltigem Glase, lässt sich auf diesen Wegen nicht erkennen.

bleifrei geworden ist, wiederholt mit Cyankalium und Wasser in gelinder Wärme (bei Anwesenheit von Schwefel in der Kälte), bis alles Silbersalz gelöst und entfernt ist. Bleibt ein *Rückstand*, so wäscht man denselben aus und verfährt damit nach (207). — Von dem Cyankalium enthaltenden *Filtrate* versetzt man den grössten Theil mit Schwefelammonium, um das Silber abzuscheiden. Durch Auflösen des ausgewaschenen Schwefelsilbers in Salpetersäure und Zusatz von Salzsäure zu der verdünnten Lösung überzeugt man sich, dass der für Schwefelsilber gehaltene Niederschlag auch sicher solches war. — Eine kleine Probe des cyankaliumhaltigen Filtrates prüft man auf Schwefelsäure *).

3. a. Schwefel ist nicht zugegen. Man geht zu (208) über. 207

b. Schwefel ist zugegen. Man erhitzt die silber- und bleifreie Substanz in einem bedeckten Porzellantiegel, bis aller Schwefel verjagt ist, und verfährt mit dem Rückstande, wenn ein solcher bleibt, nach (208).

4. Man mengt die silber-, blei- und schwefelfreie Substanz mit 2 Thln. 208
kohlensaurem Natron, 2 Thln. kohlensaurem Kali und 1 Theil. Salpeter**), erhitzt in einem Platintiegel andauernd, bis der Inhalt ruhig schmilzt, stellt den glühenden Tiegel auf eine dicke, kalte Eisenplatte und lässt erkalten. Es gelingt hierdurch meist, die geschmolzene Masse als Ganzes aus dem Tiegel zu entfernen. Man weicht sie mit Wasser auf, kocht sie damit, filtrirt ab und wäscht den Rückstand so lange aus, bis Chlorbaryum in dem zuletzt ablaufenden Wasser keinen Niederschlag mehr hervorbringt. (Nur die ersten Waschwasser lässt man zum Filtrate ablaufen.)

a. *Die so entstandene Lösung* enthält die Säuren, welche in dem auf- 209
geschlossenen Rückstande enthalten waren. Sie kann aber ausserdem auch solche Basen enthalten, welche in ätzenden Alkalien löslich sind. — Man stellt mit derselben folgende Versuche an:

α. Ein Theilchen prüft man auf Schwefelsäure.

β. Ein zweites nach dem Ansäuern durch Salpetersäure mit Molybdänsäure auf Phosphorsäure und Arsensäure (§. 142. 10). Erhält man einen gelben Niederschlag, so entdeckt und entfernt man etwaige Arsensäure mit Schwefelwasserstoff und

*) Das im Cyankalium enthaltene kohlensaure Kali kann nämlich eine vollständige oder theilweise Zersetzung etwa vorhandener schwefelsaurer alkalischer Erden veranlassen haben. — **) Der Zusatz von Salpeter ist auch bei weissen Pulvern nützlich, weil derselbe den nachtheiligen Einfluss etwa vorhandenen kiesel-sauren Bleioxyds auf den Platintiegel aufhebt. — Bei schwarzen Pulvern erhöht man die Menge des Salpeters entsprechend, auf dass vorhandene Kohle möglichst verbrannt, etwa anwesender Chromeisenstein aber besser aufgeschlossen wird.

prüft dann nochmals, nachdem auch etwa vorhandene Kieselsäure abgeschieden worden, auf Phosphorsäure.

γ. Eine Probe prüft man auf Fluor (§. 146. 7).

δ. Ist die Lösung gelb, so ist Chromsäure zugegen. Ueberzeugung durch essigsäures Bleioxyd in einer mit Essigsäure angesäuerten Probe.

ε. Den Rest säuert man mit Salzsäure an, verdampft zur Trockne 210 und behandelt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser. Bleibt ein auch in siedendem Wasser unlöslicher Rückstand, so ist derselbe Kieselsäure. Die salzsaure Lösung prüft man sodann nach dem gewöhnlichen Gange auf die Basen, welche — weil sie sich in ätzenden Alkalien lösen — hier zugegen sein können.

b. Den in (208) erhaltenen Rückstand löst man in Salzsäure (Auf- 211 brausen zeigt, dass alkalische Erden in demselben vorhanden sind) und untersucht die Flüssigkeit auf die darin enthaltenen Basen nach §. 190. — [Hat man in (210) viel Kieselsäure gefunden, so ist es zweckmässig, die Lösung des Rückstandes zur Trockne zu verdampfen und die Masse mit Salzsäure und Wasser zu behandeln, auf dass auch die im Rückstand gebliebene Kieselsäure möglichst entfernt werde.]

5. Fand sich in 4, dass der in Säuren unlösliche Rückstand ein Sili- 212 cat enthält, so muss eine besondere Portion desselben nach (228) behandelt werden, um zu erforschen, ob das Silicat Alkalien enthält oder nicht.

6. Bleibt beim Behandeln des in (208) erhaltenen Rückstandes mit 213 Salzsäure (211) ein Rückstand, so kann derselbe entweder ausgeschiedene Kieselsäure oder ein nicht zersetzter Antheil schwefelsauren Baryts, er kann aber auch Fluorcalcium und, wenn er dunkel gefärbt ist, Chromeisenstein sein, denn diese beiden Verbindungen zersetzen sich bei der in (208) beschriebenen Behandlung nur schwierig. Ich erinnere daher daran, dass Fluorcalcium leicht durch Schwefelsäure zerlegt werden kann, und theile in Betreff der Aufschliessung von Chromeisenstein mit, dass diese leicht gelingt, wenn man das feine Pulver in die zwölfwache Menge geschmolzenen sauren schwefelsauren Kalis einträgt, oft umrührt und den Tiegel eine halbe Stunde lang erst gelinde, zuletzt stark glüht, bis das zweite Aequivalent Schwefelsäure ausgetrieben ist. Man setzt dann etwa die sechsfache Menge des Chromeisensteins kohlen-saures Natron zu, erhitzt zum Schmelzen, fügt nach und nach eine dem kohlen-sauren Natron gleiche Menge Salpeter zu und erhitzt nach einiger Zeit stark, indem man mit einem Platindraht fleissig umrührt. Nach dem Erkalten kocht man mit Wasser.

7. Enthielt der in Säuren unlösliche Rückstand Silber, so hat man noch nachzuweisen, ob es schon in der ursprünglichen Substanz als Chlor-, Brom-, Jod- etc. Silber vorhanden gewesen ist, oder ob es erst durch die Behandlung beim Auflösen in die Form des Chlorsilbers überging. Man erschöpft zu dem Ende einen Theil der ursprünglichen Substanz mit siedendem Wasser, dann mit verdünnter Salpetersäure, wäscht den Rückstand mit Wasser aus und prüft nun zunächst eine kleine Probe desselben nach (203) auf Silber. Findet man solches, so ermittelt man den Salzbilder, mit dem es verbunden ist, indem man den Rest des Rückstandes zunächst mit ziemlich verdünnter Natronlauge kocht, filtrirt und die Flüssigkeit nach dem Ansäuern auf Ferro- und Ferridcyan prüft. Den ausgewaschenen Rückstand digerirt man sodann mit fein granulirtem Zink und Wasser unter Zusatz von etwas Schwefelsäure und filtrirt nach zehn Minuten. In der erhaltenen Lösung lässt sich geradezu auf Chlor, Brom, Jod und Cyan prüfen. Man kann aber auch zuerst das Zink mit kohlensaurem Natron fällen, um die Halogene in Verbindung mit Natrium zu erhalten.

Zweiter Abschnitt.

Praktisches Verfahren

in besonderen Fällen.

I. Besonderes Verfahren zur Zerlegung in Wasser unlöslicher Cyan-, beziehungsweise Ferrocyan- etc. Verbindungen, sowie von solche enthaltenden, in Wasser unlöslichen gemengten Substanzen *).

§. 204.

Da bei der Behandlung von Ferrocyan-, Ferridecyan- etc. Verbindungen nach der gewöhnlichen Weise oft so abweichende Erscheinungen eintreten, dass dadurch sehr leicht Irrungen entstehen, da ferner die Auflösung derselben in Säuren oft nur unvollkommen gelingt, so schlägt man, wenn jene zugegen sind, folgendes Verfahren ein.

1. Man kocht den durch Wasser von allen löslichen Substanzen befreiten Rückstand mit starker Kali- oder Natronlauge, setzt, wenn man einige Minuten gekocht hat, kohlen-saures Natron zu und kocht nochmals einige Zeit, filtrirt, im Falle ein Rückstand bleibt, diesen ab und wäscht ihn aus.

- a. Den Rückstand, welcher nunmehr frei von Cyan ist (nur bei Anwesenheit von Cyansilber würde er solches noch enthalten), behandelt man nach dem gewöhnlichen Gange und beginnt bei (35).
- b. Die Lösung, welche, wenn Verbindungen zusammengesetzter Cyanradicale (Ferrocyan, Kobaltidecyan etc.) vorhanden waren, diese letzteren in Verbindung mit Alkalimetallen enthält, kann auch anderweitige Säuren, welche beim Kochen mit kohlen-saurem Natron von

*) Man mache sich, ehe man nach diesem Gange analysirt, vor Allem mit den im dritten Abschnitte der zweiten Abtheilung gegebenen Erläuterungen zu §. 204 bekannt.

ihren Basen getrennt worden sind, enthalten und endlich solche Oxyde, welche in kaustischen Alkalien löslich sind.

Man unterwerfe sie folgender Behandlung:

- α. Man versetzt die alkalische Flüssigkeit zur Prüfung auf darin 215
enthaltene Metalle der vierten und fünften Gruppe mit etwas Schwefelwasserstoffwasser *).
- aa. *Es entsteht kein bleibender Niederschlag:* Abwesenheit des Zinks und Bleies. Man geht zu (219) über.
- bb. *Es entsteht ein bleibender Niederschlag:* Man fügt zu der Flüssigkeit tropfenweise Schwefelnatrium, bis die in der alkalischen Lösung enthaltenen Metalle der vierten und fünften Gruppe eben ausgefällt sind, erwärmt, filtrirt den Niederschlag ab, verfährt mit dem Filtrate nach (219), löst den ausgewaschenen Niederschlag in Salpetersäure, wobei Quecksilbersulfid zurückbleiben könnte, und untersucht die Lösung auf Kupfer und Blei, sowie auf Zink und andere Metalle der vierten Gruppe, welche ebenso wie das Kupfer durch Vermittelung organischer Materien in die alkalische Lösung übergegangen sein können.
- β. Man versetzt die alkalische, nun auch etwas Schwefelalkalimetall 219
enthaltende Flüssigkeit zur Prüfung auf Quecksilber (welches — weil sein Schwefelmetall in Schwefelkalium löslich — auch hier zugegen sein kann) und auf Metalle der sechsten Gruppe mit einer genügenden Menge Wasser, dann mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction und fügt, falls die Flüssigkeit nicht stark nach Schwefelwasserstoff riecht, solchen noch hinzu.
- aa. *Es entsteht kein Niederschlag:* Abwesenheit des Quecksilbers und der Oxyde der sechsten Gruppe. Man geht zu (220) über.
- bb. *Es entsteht ein Niederschlag:* Man filtrirt ihn ab, wäscht ihn aus und verfährt damit zur Prüfung auf Quecksilber und die Metalle der sechsten Gruppe nach §. 191.
- γ. Die mit Schwefelsäure angesäuerte Flüssigkeit kann jetzt noch 220
die Metalle enthalten, welche mit Cyan zusammengesetzte Radicale bilden (Eisen, Kobalt, Mangan, Chrom), ausserdem auch Thonerde. Weiter sind in derselben nachzuweisen das Cyan, beziehungsweise Ferrocyan, Kobaltidcyan etc., sowie sonstige Säuren. Man theilt dieselbe daher in zwei Theile, aa und bb.

*) Ein Zusetzen desselben oder ein Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, bis die Flüssigkeit nach Schwefelwasserstoff riecht (bis also alles vorhandene Alkali in Schwefelwasserstoff-Schwefelalkalimetall übergegangen), ist natürlich zu vermeiden; es würde sonst auch in der alkalischen Lösung etwa vorhandene Thonerde, und es könnten selbst auch Schwefelmetalle der sechsten Gruppe gefällt werden, was nicht geschehen soll.

Mit aa verfährt man zur Nachweisung der Säuren nach §. 199 beziehungsweise §. 200 *). (Kobaltidcyan lässt sich als solches daran erkennen, dass es mit Nickelsalzen einen grünlichen, mit Mangan- und Zinksalzen weisse Niederschläge bildet, deren Kobaltgehalt sich beim Zusammenschmelzen mit Borax zu erkennen gibt.)

bb verdampft man fast zur Trockne, setzt etwas reine concentrirte Schwefelsäure zu und erhitzt damit, bis der grösste Theil der freien Schwefelsäure entwichen. Den Rückstand löst man in Wasser und prüft die Lösung auf Eisen, Mangan, Kobalt, Thonerde und Chromoxyd nach §. 194.

2. Eine weitere Probe zersetzt man durch andauerndes Erhitzen mit reiner concentrirter Schwefelsäure und prüft den Rückstand nach Abscheidung aller sonstigen Basen auf Alkalien.

II. Analyse der Silicate.

§. 205.

Ob eine zu untersuchende Substanz ein Silicat ist oder ein solches 221 enthält, lehrt die einleitende Prüfung mit Phosphorsalz vor dem Löthrohre. Während des Schmelzens lösen sich nämlich die Metalloxyde, die abgeschiedene Kieselsäure schwimmt als durchscheinende aufgeschwollene Masse in der flüssigen Perle umher (§. 150. 8).

Die Untersuchung der Silicate weicht von dem gewöhnlichen Gange eigentlich nur in Hinsicht auf die vorbereitende Behandlung ab, der sie zu unterwerfen sind, um die Kieselsäure von den Basen zu trennen und letztere in Lösung zu bekommen.

Die sämmtlichen kieselsauren Salze und Doppelsalze zerfallen nun in zwei Abtheilungen, welche hier scharf hervorgehoben werden müssen, weil sie einen verschiedenen Gang des Verfahrens bedingen. Zu der ersten gehören die durch Säuren (Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure) leicht zersetzbaren, zu der anderen die durch Säuren schwer oder nicht zersetzbaren Silicate. — Viele Gesteine stellen Gemenge dar von Silicaten jener und dieser Art.

Um zu untersuchen, in welche Abtheilung ein gegebenes Silicat gehört, pulvert man dasselbe aufs Feinste und digerirt eine Probe mit Salzsäure bei einer dem Siedepunkte nahen Temperatur. Wird das Silicat dadurch nicht zerlegt, so versucht man eine zweite Probe durch längeres Erhitzen mit einer Mischung von 3 Thln. Schwefelsäurehydrat und 1 Thl. Wasser zu zerlegen. Lässt auch diese das Silicat unzersetzt, so gehört es zu der zweiten Abtheilung. — Ob durch Säuren Zersetzung erfolgte oder nicht, lehrt meist der Augenschein, indem sich fast immer eine gefärbte

*) Hierbei ist zu beachten, dass ursprünglich anwesend gewesenes Ferridcyan durch höherer Oxydation fähige Basen in Ferrocyan übergeführt worden sein kann, z. B. $\text{Cy}_3\text{Fe}_2 \cdot 3\text{K} + \text{K}_2\text{O} + 2\text{FeO} = 2(\text{Cy}_3\text{Fe}, 2\text{K}) + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{HO}$.

Lösung bildet, und an die Stelle des ursprünglichen, schweren, beim Umrühren mit dem Glasstabe meistens knirschenden Pulvers gallertartig, flockig oder feinpulverig ausgeschiedenes Kieselsäurehydrat tritt. — Ob aber die Zersetzung eine vollständige gewesen, oder ob sie sich nur auf einen Gemengtheil des Gesteins etc. bezog, lässt sich finden, indem man das abgeschiedene Kieselsäurehydrat nach dem Auswaschen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron kocht. Findet vollständige Lösung statt, so ist die Zersetzung eine totale, anderenfalls eine bloss partielle gewesen. Diese Vorprüfungen lassen beurtheilen, ob man das Silicat nach §. 206, nach §. 207 oder nach §. 208 behandeln soll.

Ehe man weiter geht, prüft man auch eine Probe des Silicates auf einen Gehalt an Wasser, indem man sie in einem ganz trocknen Glasröhrchen erhitzt. Enthält die Substanz hygroskopische Feuchtigkeit, so muss sie zuvor bei 100° C. andauernd getrocknet werden. Die anfangs schwächer erhitzte Probe erhitzt man zuletzt heftig mittelst der verstärkten Gaslampe (Seite 29) oder des Löthrohres und verbindet damit zweckmässig eine vorläufige Prüfung auf Fluor (§. 146. 8).

A. Durch Säuren zersetzbare Silicate.

§. 206.

a. Durch Salzsäure oder Salpetersäure*) zerlegbare.

1. Man digerirt das feingepulverte Silicat bei einer dem Siedepunkte nahe liegenden Temperatur mit Salzsäure bis zur vollständigen Zersetzung, filtrirt einen kleinen Theil der Flüssigkeit ab, verdampft den ganzen Rest sammt der darin suspendirten Kieselsäure zur Trockne, erhitzt den Rückstand unter stetem Umrühren bei einer 100° C. nicht oder nur wenig übersteigenden Temperatur, bis keine oder nur noch sehr wenige salzsaure Dämpfe mehr entweichen, lässt erkalten, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure, beziehungsweise Salpetersäure, setzt später etwas Wasser zu und erwärmt einige Zeit.

Durch diese Operation wird die Kieselsäure abgeschieden, die Basen aber werden als Chlormetalle, beziehungsweise salpetersaure Salze, gelöst. — Man filtrirt ab, wäscht den Rückstand gut aus, untersucht die Lösung nach dem gewöhnlichen Gange und beginnt bei §. 189. II oder III. Die rückständige Kieselsäure kann nie ohne Weiteres als rein betrachtet werden. Häufig enthält sie etwas Titansäure, zuweilen findet sich bei derselben etwas schwefelsaurer Baryt, möglichenfalls auch schwefelsaurer Strontian, nicht selten noch etwas Thonerde. Man prüft sie am besten, indem man sie in einer Platin-

*) Salpetersäure würde dann der Salzsäure vorzuziehen sein, wenn Silber- oder Bleiverbindungen zugegen wären.

schale mit Flusssäure und Schwefelsäure wiederholt erhitzt, bis die Kieselsäure als Kieselfluor entfernt ist. Schliesslich glüht man den Rückstand, schmelzt ihn mit saurem schwefelsaurem Kali und behandelt die Schmelze mit kaltem Wasser. Bleibt dabei ein unlöslicher Rückstand, so filtrirt man ihn ab und prüft ihn nach §. 99 auf schwefelsauren Baryt (und Strontian). Die verdünnte wässrige Lösung prüft man sodann durch andauerndes Kochen auf Titansäure*) (§. 104. 10) und die davon abfiltrirte Flüssigkeit mittelst Ammons auf Thonerde. — (Liegt die Möglichkeit vor, dass sich mit der Kieselsäure Chlorsilber abgeschieden haben kann, so digerirt man einen Theil derselben mit Ammon, filtrirt und prüft das Filtrat durch Uebersättigen mit Salpetersäure).

2. Da in den Silicaten, namentlich den durch Salzsäure zerlegbaren, 223 öfters auch andere Säuren sowie Metalloide vorkommen, so muss man, um dieselben nicht zu übersehen, noch auf Folgendes achten und nachstehende Versuche machen.

α. Kohlensäure Salze geben sich beim Behandeln mit Salzsäure, Schwefelmetalle oft schon bei derselben Operation zu erkennen, andernfalls prüfe man darauf nach §. 156. 8.

β. Ist die abgeschiedene Kieselsäure schwarz, beim Glühen an der Luft weiss werdend, so deutet dies auf Kohle oder organische Substanzen. Sind letztere zugegen, so entwickeln die Silicate beim Erhitzen in der Glasröhre einen empyreumatischen Geruch.

γ. Auf Schwefelsäure, Phosphorsäure und Arsensäure prüft man den vor dem Abdampfen abfiltrirten Theil der salzsauren Lösung und zwar auf erstere, nach dem Verdünnen mit Wasser, mittelst Chlorbaryums, auf Arsensäure durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die auf 70°C. erwärmte Lösung und auf Phosphorsäure mit Molybdänlösung, nachdem man die salzsaure Lösung unter Zusatz von Salpetersäure im Wasserbade

*) Wenn man die Kieselsäure durch Abdampfen im Wasserbade abgeschieden hat, so findet sich bei ihr nur ein Theil der Titansäure, der andere — oft der grössere — geht in die salzsaure Lösung über und fällt aus ihr bei Zusatz von Ammon mit der Thonerde und dem Eisenoxyd nieder. Um diesen Antheil zu finden, schmelzt man den getrockneten Niederschlag mit saurem schwefelsaurem Kali, löst die Schmelze in kaltem Wasser, filtrirt wenn nöthig, verdünnt stark, leitet so lange Schwefelwasserstoff durch, bis alles Eisenoxyd in Oxydul verwandelt ist und erhält die Flüssigkeit (ohne den Schwefel abzufiltriren) unter fortwährendem Durchleiten von Kohlensäure eine halbe Stunde im Sieden. Man filtrirt, wäscht aus und glüht, wobei der niedergefallene Schwefel verbrennt, die Titansäure zurückbleibt. Sollte sie noch eisenhaltig sein, so bringe man sie durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali und Behandlung der Schmelze mit kaltem Wasser wieder in Lösung und fälle sie durch Kochen mit unterschwefligsaurem Natron.

zur Trockne verdampft, den Rückstand mit Salpetersäure erwärmt und filtrirt hat. War Arsen zugegen, so dient zur Prüfung auf Phosphorsäure die von dem Schwefelarsen abfiltrirte Flüssigkeit.

- d. Borsäure findet man am sichersten, indem man eine Probe der Substanz mit kohlensaurem Natronkali im Platinlöffel schmelzt, die Masse mit Wasser auskocht und die Lösung nach §. 144. 6 auf Borsäure prüft. 224
- e. Chlormetalle lassen sich aus manchen Silicaten schon durch Kochen mit Wasser ausziehen und im Filtrat mittelst Silberlösung nachweisen, — am sichersten aber ist es, eine Lösung des Minerals in verdünnter Salpetersäure zu bereiten und diese mit Silberlösung zu prüfen.
- §. Fluormetalle, welche häufig bald in grösserer, bald in geringerer Menge in Silicaten vorkommen, findet man nach der §. 146. 6 angeführten Methode.

- b. Durch Salzsäure nicht, wohl aber durch concentrirte Schwefelsäure zerlegbare Silicate.

Man erhitzt das sehr feine Pulver mit einer Mischung von 3 Thln. reinem Schwefelsäurehydrat und 1 Thl. Wasser (am besten in einer Platinschale), verdampft zuletzt die Schwefelsäure zum grössten Theil, kocht den Rückstand mit Salzsäure, verdünnt, filtrirt und verfährt mit der Lösung nach §. 190, — mit dem Rückstande aber, welcher ausser der abgeschiedenen Kieselsäure noch schwefelsaure alkalische Erden etc. enthalten kann, nach §. 206. 1. — Will man in solchen Silicaten auf Säuren und Salzbilder prüfen, so muss man einen besonderen Theil nach §. 207 behandeln. 225

B. Durch Säuren nicht zersetzbare Silicate*).

§. 207.

Da man solche am bequemsten durch Schmelzen mit kohlensaurem Natronkali aufschliesst, so lässt sich natürlicherweise in der so behandelten Portion auf Alkalien nicht prüfen. Es zerfällt daher die ganze Untersuchung in zwei Hauptabschnitte, indem man in einer Portion die Kieselsäure und sämmtliche Basen mit Ausnahme der Alkalien, in einer zweiten 226

*) Dass dieselben beim Erhitzen mit Salzsäure und Schwefelsäure in offenen Gefässen nicht zersetzt werden, erhellt aus dem in §. 205 Angeführten. Erhitzt man sie aber mit einer Mischung von 3 Thln. Schwefelsäurehydrat und 1 Thl. Wasser oder auch mit Salzsäure im fein gepulverten Zustande in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 200 bis 210° C., so werden die meisten derselben zersetzt und können somit auch in dieser Weise analysirt werden (Al. Mitscherlich).

aber nur die Alkalien aufsucht und nachweist. — Ausserdem sind einige weitere Versuche nöthig, um über die Gegenwart oder Abwesenheit anderweitiger Säuren zu belehren.

1. *Nachweisung der Kieselsäure und aller Basen mit Ausnahme der Alkalien.*

Man mengt das sehr feine Pulver mit 4 Thln. kohlensaurem Natron- 227
kali und schmelzt das Gemenge in einem Platintiegel über der Gas- oder Berzelius'schen Weingeistlampe, bis die Masse ruhig fliesst. Man stellt den glühenden Tiegel auf eine dicke, kalte Eisenplatte und lässt erkalten, wodurch es in der Regel gelingt, den geschmolzenen Kuchen aus dem Tiegel zu bringen. In diesem Falle zerschlägt man die Masse und hebt einen Theil zur Prüfung auf Säuren auf. Den zur Ermittlung der Basen bestimmten Theil, sei es, dass er lose Stücke darstellt, sei es, dass er noch fest in dem Tiegel haftet, übergiesst man in einer Porzellanschale mit Wasser, fügt Salzsäure zu und erwärmt, bis die Masse, mit Ausnahme der Kieselsäure, welche sich flockig ausscheidet, gelöst ist. — Man nimmt, wenn nöthig, den Tiegel aus der Schale, verdampft zur Trockne und verfährt mit dem Rückstande genau so, wie es in (222) angegeben ist.

2. *Nachweisung der Alkalien.*

Um diese zu bewerkstelligen, muss das Silicat mit Hülfe einer alkali- 228
freien Substanz zerlegt werden. Am besten eignet sich hierzu Flusssäure oder ein Fluormetall, — aber auch durch Schmelzen mit Barythydrat lässt sich der Zweck erreichen.

- a. Zerlegung mittelst eines Fluormetalls. Man mengt 1 Thl. des sehr fein geriebenen Pulvers mit 5 Thln. Fluorbaryum oder reinem, fein gepulvertem Flusspath, rührt das Gemenge in einem Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure zu einem dicklichen Brei an und erwärmt an einem Orte, wo die Dämpfe gut abziehen, längere Zeit gelinde, zuletzt stärker, bis alle überschüssige Schwefelsäure verjagt ist. Man kocht alsdann den Rückstand mit Wasser, fügt vorsichtig Chlorbaryum zu, so lange ein Niederschlag entsteht, dann Barytwasser bis zur alkalischen Reaction, kocht, filtrirt, versetzt mit kohlensaurem Ammon und etwas Ammon, so lange ein Niederschlag entsteht, und verfährt überhaupt genau so, wie oben im Gange der Analyse (168) angegeben.
- b. Zerlegung mittelst Barythydrats. Man mengt 1 Thl. des 229
sehr fein geriebenen Pulvers mit 4 Thln. Barythydrat, erhitzt das Gemenge in einem Platintiegel über einer guten Berzelius'schen oder Gaslampe eine halbe Stunde möglichst stark, behandelt die geschmolzene oder zusammengesinterte Masse mit Salzsäure und Wasser bis zur Lösung, fällt mit Ammon und kohlensaurem Am-

mon, filtrirt, verdampft zur Trockne, glüht, löst den Rückstand in Wasser, fügt ein wenig reines Kalkhydrat zu, kocht, filtrirt, fällt nochmals mit Ammon und kohlensaurem Ammon, filtrirt wieder, verdampft, glüht und prüft den Rückstand auf Kali und Natron nach §. 197.

3. *Prüfung auf Fluor, Chlor, Borsäure, Phosphorsäure, Arsensäure, Schwefelsäure.*

Man verwendet den in (227) aufbewahrten Theil der geschmolzenen 230 Masse oder erhitzt nöthigenfalls eine besondere Menge der fein gepulverten Substanz mit 4 Thln. reinem kohlensaurem Natronkali bis zum ruhigen Fließen, kocht mit Wasser aus, filtrirt die Lösung, welche alles Fluor als Fluornatrium, alles Chlor als Chlornatrium, alle Borsäure als borsaures, alle Schwefelsäure als schwefelsaures, alle Arsensäure als arsen-saures Natron, und jedenfalls wenigstens einen Theil der Phosphorsäure als phosphorsaures Natron enthält, und prüft sie folgendermaassen: a. Eine kleine Probe macht man mit Salpetersäure sauer und prüft mit salpetersaurem Silberoxyd auf Chlor; — b. eine zweite prüft man auf Borsäure nach §. 144. 6; — c. eine dritte behandelt man zur Entdeckung des Fluors nach §. 146. 7; — d. den Rest säuert man mit Salzsäure an, prüft ein Theilchen mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure, die ganze übrige Menge aber erwärmt man auf 70° C. und prüft mit Schwefelwasserstoff auf Arsensäure. Entsteht kein Niederschlag, so verdampft man die Flüssigkeit geradezu, im anderen Falle nach dem Filtriren, unter Zusatz von Salpetersäure zur Trockne, behandelt den Rückstand mit Salpetersäure und Wasser und prüft die Lösung mit schwefelsaurer Magnesia oder einer Auflösung von molybdänsaurem Ammon in Salpetersäure auf Phosphorsäure (§. 142).

C. Durch Säuren theilweise zersetzbare Silicate.

§. 208.

Die meisten der in der Natur vorkommenden Gebirgsarten stellen Ge- 231 menge von mehreren Silicaten dar; von denen oft das eine durch Säuren zerlegbar ist, das andere nicht. Wollte man nun solche so behandeln wie die ganz unlöslichen, so würde man zwar die Elemente alle finden, welche in der ganzen Gebirgsart enthalten sind, einen tieferen Einblick in die eigentliche Zusammensetzung des Gesteins erhielte man aber nicht.

Man thut daher gut, diejenigen Gemengtheile gesondert zu untersuchen, welche zu Säuren ein abweichendes Verhalten zeigen. Man digerirt zu dem Behufe das sehr fein gepulverte Mineral mit Salzsäure längere Zeit in gelinder Wärme, filtrirt etwas von der Lösung ab, verdampft den grösseren Rest zur Trockne, erhitzt unter Umrühren bei einer 100° C. nicht oder nur wenig übersteigenden Temperatur, bis keine oder nur

noch wenige salzsaure Dämpfe mehr entweichen, befeuchtet den erkalten Rückstand mit Salzsäure, erwärmt mit Wasser und filtrirt.

Diese Lösung, welche die Basen des durch Salzsäure zersetzbaren Gemengtheiles enthält, untersucht man nach (222), die erst abfiltrirte nach (223) γ , Theile der ursprünglichen Substanz nach (223) α u. β und (224) auf andere Säuren, den Rückstand aber, welcher neben der aus dem zersetzten Silicate abgeschiedenen Kieselsäure die nicht zersetzbaren Gemengtheile enthält, kocht man mit einem Ueberschuss von kohlensaurer Natronlösung, filtrirt heiss ab und wäscht zuerst mit heisser kohlensaurer Natronlösung, zuletzt mit siedendem Wasser aus. — Die so von der beigemischten abgeschiedenen Kieselsäure befreiten unzersetzt gebliebenen Gemengtheile behandelt man nunmehr nach §. 207, die alkalische Flüssigkeit aber säuert man mit Salzsäure an, verdampft zur Trockne, behandelt mit Salzsäure und Wasser, filtrirt die Kieselsäure ab, macht das Filtrat mit Ammon alkalisch und erwärmt. Entsteht hierbei ein Niederschlag, so ist derselbe und nicht minder die abgeschiedene Kieselsäure nach (222) auf Titansäure zu prüfen. — Hat es kein Interesse, die Kieselsäure des durch Säuren zersetzten Theiles für sich abzuscheiden, so kann man die mühsame Behandlung mit kohlensaurem Natron ersparen und den mit jener gemengten Rückstand geradezu aufschliessen.

III. Analyse natürlicher Gewässer.

§. 209.

Bei Untersuchung der natürlichen Gewässer gestaltet sich der analytische Gang einfacher, weil man erfahrungsmässig die Körper und Verbindungen kennt, welche in denselben vorzukommen pflegen. — Obgleich nun eigentlich nur eine quantitative Analyse über die wahre Natur eines Wassers belehrt, indem gerade in den verschiedenen Verhältnissen der einzelnen Bestandtheile die Unterschiede der Gewässer hauptsächlich begründet sind, so kann doch auch die qualitative Analyse häufig schon recht nützliche Dienste thun, namentlich wenn man dabei berücksichtigt, ob ein Reagens nur eine schwache oder eine starke Trübung, einen geringen oder einen bedeutenden Niederschlag hervorbringt, weil hierdurch eine annähernde Schätzung der Mengenverhältnisse der Bestandtheile möglich wird.

Ich scheide im Folgenden die Untersuchung der gewöhnlichen süssen Gewässer (Quell-, Brunnen-, Bach-, Fluss- etc. Wasser) von der Untersuchung der Mineralwasser, zu denen auch das Meerwasser gerechnet werden mag; denn obgleich zwischen beiden Classen eine scharfe Grenze nicht gezogen werden kann, so ist doch die analytische Prüfung der ersteren, ungleich einfacher, weil man bei derselben auf einen noch weit kleineren Kreis von Stoffen Rücksicht zu nehmen hat, als bei Untersuchung der Mineralwasser.

A. Untersuchung der gewöhnlichen süßen Gewässer (Quell-,
Brunnen-, Bach-, Fluss- etc. Wasser).

§. 210.

Die Stoffe, auf welche man bei Untersuchung derselben Rücksicht 233
zu nehmen hat, sind erfahrungsmässig folgende:

- a. Basen: Kali, Natron, Ammon, Kalk, Magnesia, Eisenoxydul.
- b. Säuren etc.: Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure, Kohlen-
säure, Salpetersäure, salpetrige Säure, Chlor.
- c. Organische Materien.
- d. Suspendirte Stoffe: Thon etc.

Es soll damit nicht gesagt sein, dass nicht auch andere Stoffe in
den süßen Gewässern vorhanden sein könnten; es sind vielmehr solche
in der That darin, wie dies die Entstehung der Quellen etc. schliessen
lässt und wie es auch durch analytische Untersuchungen festgestellt
wurde*). Ihre Quantität ist aber so gering, dass sie — wenn man nur
mit Pfunden und nicht mit Centnern Wasser arbeitet — gewöhnlich
nicht mehr aufgefunden werden kann. Ich übergehe daher hier die Art
ihrer Ermittlung und verweise in Betreff derselben auf §. 211.

1. Man kocht etwa 1000 bis 2000 Grm. des reinlich gefüllten Wassers 234
in einem Glaskolben oder einer Retorte auf die Hälfte ein. In der
Regel entsteht hierdurch ein Niederschlag. Man filtrirt denselben
durch ein vollkommen reines (eisen- und kalkfreies) Filter ab, wäscht
ihn, nachdem man das Filtrat weggenommen hat, gut aus und prüft
alsdann Niederschlag und Filtrat also:

a. *Untersuchung des Niederschlages.*

Derselbe enthält die nur durch Vermittelung freier Kohlensäure, 235
beziehungsweise als doppelt-kohlensaure Salze, gelöst gewesenen
Bestandtheile: kohlensauren Kalk, kohlensaure Magnesia, Eisen-
oxyd (welches als doppelt-kohlensaures Eisenoxydul in Lösung
war und sich beim Kochen als Oxydhydrat, als kieselsaures
Eisenoxyd und bei Anwesenheit von Phosphorsäure auch in Ver-

*) Chatin (Journ. de Pharm. et de Chim. 3. Ser. T. XXVII, p. 418) fand
in allen Süßwasserpflanzen Jod, in den Landpflanzen liess sich solches nicht nach-
weisen, also muss auch das Wasser der Flüsse, Bäche, Teiche etc. Spuren von
Jodmetallen enthalten, wenngleich unendlich kleine. Nach Marchand (Compt.
rend T. XXXI, p. 495) enthalten alle natürlichen Gewässer Jod, Brom und Li-
thion. Van Ankum wies Jod in fast allen Trinkwassern Hollands nach. — Mit
derselben Gewissheit wird man behaupten können, dass alle oder doch die meisten
natürlichen Gewässer Strontian-, Baryt-, Fluor- etc. Verbindungen enthalten.

bindung mit dieser, niederschlägt), phosphorsauren Kalk, — ferner Kieselsäure, zuweilen auch Gyps (wenn viel desselben vorhanden ist), sowie suspendirt gewesenen Thon.

Man löst den Niederschlag auf dem Filter in möglichst wenig verdünnter Salzsäure (Aufbrausen: Kohlensäure) und versetzt Proben der Lösung:

- α.* mit Schwefelcyankalium, oder Ferrocyankalium zur Prüfung auf Eisen;
 - β.* nach vorhergegangenen Aufkochen, mit Ammon, filtrirt, wenn 236 nöthig, versetzt das Filtrat mit überschüssigem oxalsaurem Ammon und lässt längere Zeit an einem warmen Orte stehen. Weisser Niederschlag: Kalk (kohlen-saurer oder auch schwefelsaurer, wenn man in *γ* Schwefelsäure findet); man filtrirt ab, versetzt das Filtrat aufs Neue mit Ammon, fügt etwas phosphorsaures Natrium zu, rührt mit dem Glasstäbchen gelinde um und lässt 12 Stunden stehen. Weisser krystallinischer Niederschlag, den man zuweilen erst dann an den Wänden des Gefässes wahrnimmt, wenn man die Flüssigkeit ausgiesst: Magnesia (kohlen-saure);
 - γ.* mit Chlorbaryum und lässt 12 Stunden an einem warmen Orte stehen. Hat sich nach dieser Zeit ein Niederschlag gebildet, der, wenn er sehr unbedeutend ist, am besten wahrgenommen wird, wenn man die oben stehende klare Flüssigkeit vorsichtig abgiesst und das letzte Restchen im Glase aufschüttelt, so ist Schwefelsäure im Niederschlage vorhanden gewesen;
 - δ.* verdampft man unter Zusatz von Salpetersäure zur Trockne, 237 behandelt den Rückstand mit Salpetersäure und Wasser, filtrirt und prüft das Filtrat mit Molybdänsäurelösung (§. 142. 10) oder auch mit essigsaurem Natron und Eisenchlorid (§. 142. 9) auf Phosphorsäure.
- b. Untersuchung des Filtrats.*
- α.* Man versetzt eine Probe mit ein wenig Salzsäure und Chlor- 238 baryum. Weisser Niederschlag, gleich oder vielleicht auch erst nach längerem Stehen wahrnehmbar: Schwefelsäure.
 - β.* Man versetzt eine Probe mit Salpetersäure und fügt salpetersaures Silberoxyd zu. Weisser Niederschlag oder solche Trübung: Chlor.
 - γ.* Man prüft eine Probe auf Phosphorsäure, indem man mit Salpetersäure ansäuert und wie in (237) verfährt.
 - δ.* Man verdampft eine grössere Portion, bis sie ganz concentrirt geworden, und prüft die Reaction der Flüssigkeit. Ist sie alkalisch und braust ein Tropfen der concentrirten klaren Lösung, wenn man ihn auf einem Uhrglase mit einem Tropfen Säure

- vermischt, so ist ein kohlen-saures Alkali zugegen. — Man verdampft sodann die Flüssigkeit völlig zur Trockne, kocht den Rückstand mit Weingeist, filtrirt, verdampft die alkoholische Lösung zur Trockne, löst den Rückstand in wenig Wasser und prüft die Lösung nach §. 159. 7, 8 oder 9 auf Salpetersäure*).
- e. Den ganzen Rest versetzt man mit etwas Salmiak, Ammon und überschüssigem oxalsau-rem Ammon und lässt längere Zeit stehen. Niederschlag: Kalk. Man filtrirt ab und prüft
 - aa. eine kleine Probe mit Ammon und phosphorsau-rem Natron auf Magnesia;
 - bb. den Rest verdampft man zur Trockne, glüht, scheidet etwa vorhandene Magnesia ab (168), und prüft nach §. 197 auf Kali und Natron.
 2. Eine ziemlich grosse Portion des filtrirten Wassers säuert man mit 239 reiner Salzsäure an und verdampft bis fast zur Trockne; den Rückstand theilt man in zwei Theile und prüft
 - a. den einen mit Kalkhydrat auf Ammon (§. 91. 3)**);
 - b. den anderen verdampft man zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure, setzt Wasser zu, erwärmt und filtrirt, sofern ein Rückstand bleibt. Derselbe kann aus Kieselsäure und, wenn das Wasser auch durch Filtriren nicht vollständig klar geworden sein sollte, aus im Wasser suspendirt gewesenem Thon bestehen, welche durch Kochen mit kohlen-saurer Natronlösung getrennt werden können. Häufig ist der Rückstand durch organische Ma-terien dunkel gefärbt, wird aber beim Glühen völlig weiss.
 3. Eine weitere Portion des frisch geschöpften Wassers versetzt man 240 mit Kalkwasser. Entsteht dadurch ein Niederschlag, so ist freie Kohlensäure oder so sind doppelt-kohlensau-re Salze vorhan-den. Ist ersteres der Fall, so erhält man keinen bleibenden Nieder-schlag, wenn man eine grössere Portion des Wassers mit nur wenig Kalkwasser versetzt (weil sich in dem Falle löslicher doppelt-kohlen-saurer Kalk bildet).
 4. Auf salpetrige Säure***) prüft man, indem man eine Probe des 241 Wassers mit etwas Jodkaliumstärkekleister (1 Thl. reinstes Jodkalium, 20 Thle. Stärke, 500 Thle. Wasser) und reiner verdünnter Schwefel-säure versetzt und beobachtet, ob sogleich oder doch nach wenigen Minuten Bläuung eintritt (§. 158. 1). Die Vorsicht erheischt, dass

*) Häufig ist dieses etwas umständlichere aber genaue Verfahren nicht erfor-derlich; man findet vielmehr die Salpetersäure schon ohne Mühe, wenn man das bis auf einen kleinen Rest eingedampfte Wasser direct prüft. — **) Bei klaren Wassern lässt sich auf Ammon auch sehr gut direct im nicht concentrirten Wasser mittelst Quecksilberchlorids unter Zusatz kohlen-sauren Kalis prüfen, vergl. S. 101. — ***) Schönbein fand solche in allem Regen- und Schneewasser.

man einen Gegenversuch mit denselben Reagentien und von salpetriger Säure freiem Wasser anstellt.

5. Organische Materien erkennt man, wenn eine Portion des Wassers zur Trockne verdampft und der Rückstand gelinde gegläht wird, an der eintretenden Schwärzung des Rückstandes. — Soll diese Probe entscheidende Resultate liefern, so muss das Verdampfen wie auch das Erhitzen des Rückstandes in einem Glaskolben oder einer Retorte geschehen. 242
6. Riechende Substanzen (faulende organische Materien) erkennt man am besten, wenn man eine Flasche zu zwei Drittel mit dem Wasser füllt, die Flasche mit der Hand verschliesst, schüttelt und dann den Geruch prüft. — Ergäbe sich hierbei ein Geruch nach Schwefelwasserstoff, so ist nach §. 212. 3 zu verfahren. Ob neben solchem auch noch riechende organische Materien vorhanden sind, lässt sich erkennen, wenn man vor Anstellung der Geruchsprobe dem Wasser ein wenig schwefelsaures Kupferoxyd zusetzt.
7. Wünscht man die in einem Wasser (z. B. trübem Bach- oder Flusswasser) suspendirten Stoffe genauer kennen zu lernen, so füllt man mit demselben eine grosse Glasflasche an, verschliesst dieselbe gut und lässt sie mehrere Tage ruhig stehen, bis sich das Wasser geklärt hat; man zieht alsdann die klare Flüssigkeit mittelst eines Hebers ab, filtrirt den Rest und untersucht den auf dem Filter bleibenden Niederschlag. Da derselbe aus dem feinsten Staub verschiedener Mineralien bestehen kann, so behandelt man ihn zunächst mit verdünnter Salzsäure; den darin unlöslichen Theil aber untersucht man nach dem für Silicate angegebenen Gange (§. 205). 243
8. Um auch einen etwaigen Gehalt an Bleioxyd nicht zu übersehen, welcher in Folge von bleiernen Leitungsröhren zuweilen vorkommt, behandle man eine grössere Menge des Wassers mit Schwefelwasserstoff, lasse es längere Zeit stehen und untersuche schliesslich einen etwa entstandenen schwarzen Niederschlag nach §. 193. — Handelt es sich um Nachweisung äusserst geringer Spuren von Blei, so säuert man 6 bis 8 Liter des Wassers mit Essigsäure an, setzt, um einer Fällung des Bleies als schwefelsaures Bleioxyd vorzubeugen, etwas essigsaures Ammon zu, verdampft auf einen kleinen Rest, filtrirt, leitet in das Filtrat Schwefelwasserstoff und untersucht einen etwa entstehenden schwarzen Niederschlag nach §. 193.

B. Untersuchung der Mineralwasser.

§. 211.

Bei Untersuchung der Mineralwasser erweitert sich der Kreis der Bestandtheile, auf die man Rücksicht zu nehmen hat, schon mehr, na- 244

mentlich sind es folgende, auf welche man die Prüfung in der Regel weiter ausdehnen muss:

Caesiumoxyd, Rubidiumoxyd, Thalliumoxydul, Lithion, Baryt, Strontian, Thonerde, Manganoxydul, Borsäure, Brom, Jod, Fluor, Schwefelwasserstoff (unterschweflige Säure*), Quellsäure und Quellsatzsäure (Ameisensäure, Propionsäure etc., Stickgas, Sauerstoffgas, leichtes Kohlenwasserstoffgas*).

Ausserdem hat man noch den aus den Quellen abgesetzten schlammigen Ocker oder festen Sinter, oder auch den Abdampfungsrückstand sehr grosser Wassermengen, auf arsenige Säure, Arsensäure, Antimonoxyd, Kupferoxyd, Bleioxyd, Kobalt- und Nickeloxydul und andere Oxyde schwerer Metalle zu untersuchen, wobei man aber nicht vorsichtig genug prüfen kann, ob die Oxyde solcher schweren Metalle auch wirklich aus dem Wasser stammen und nicht etwa von metallenen Röhren, Hähnen etc. herrühren**). Auch in Betreff der Prüfung der Reagentien, welche zu so feinen Untersuchungen dienen sollen, muss ich die allergrösste Vorsicht empfehlen.

1. Untersuchung des Wassers.

a. Arbeiten an der Quelle.

§. 212.

1. Man filtrirt das Wasser, sofern es sich nicht völlig klar erweist, an der Quelle durch schwedisches Filtrirpapier in grösse, mit Glasstöpseln verschliessbare Flaschen. Der auf dem Filter bleibende Niederschlag, welcher ausser den im Wasser suspendirten Flöckchen möglichenfalls auch schon Bestandtheile enthält, welche sich bei der ersten Berührung mit Luft ausscheiden (Eisenoxydhydrat und Verbindungen des Eisenoxyds mit Phosphorsäure, Kieselsäure, Arsensäure), wird auf diese Stoffe so untersucht, wie dies unten §. 214 angegeben ist.

*) In Betreff der eingeklammerten Bestandtheile verweise ich, da Nachweisung und quantitative Bestimmung meist mit einander verbunden werden, auf den betreffenden Abschnitt in meiner Anleitung zur quantitativen Analyse 5. Aufl. §. 206 und folgende. — **) Vergl. in dieser Hinsicht, wie überhaupt in Bezug auf die ganze Analyse der Mineralwasser, meine: „Chemische Untersuchung der wichtigsten Mineralwasser des Herzogthums Nassau, I. der Kochbrunnen zu Wiesbaden, II. die Mineralquellen zu Ems, III. die Quellen zu Schlangenbad, IV. die Quellen zu Langenschwalbach, V. die Schwefelquelle zu Weilbach, VI. die Mineralquelle zu Geilnau, VII. die neue Natronquelle zu Weilbach. Wiesbaden, bei Kreidel 1850 bis 1860.“ Ferner meine „Untersuchung der Mineralquellen zu Wildungen“, Arolsen bei Mittler, 1860, — meine „Analyse des Kaiser- und des Ludwigsbrunnens, wie der Elisabethenquelle zu Homburg v. d. H., Wiesbaden bei C. W. Kreidel, 1863 und 1864,“ meine „Analyse der Trinkquelle, der Badequelle und der Helenenquelle zu Pyrmont, Arolsen bei Speyer, 1865,“ — meine „Analyse der Driburger und Herster Quelle,“ Wiesbaden bei Kreidel 1866.

2. Auf freie Kohlensäure braucht man in der Regel kaum zu prüfen, weil sich ihre Anwesenheit schon aus dem Augenschein ergibt. Wünscht man jedoch wirkliche Reactionen, so prüft man das Wasser erstens mit frisch bereiteter Lackmustinctur, zweitens mit Kalkwasser; erstere nimmt dadurch eine weinrothe Färbung an, letzteres erzeugt eine Trübung, welche bei Zusatz von überschüssigem Mineralwasser wieder verschwinden muss. 246
3. Auf freien Schwefelwasserstoff prüft man am empfindlichsten mittelst des Geruches. Man füllt zu dem Ende eine Flasche halb voll Mineralwasser, verschliesst mit der Hand, schüttelt und riecht alsdann an der Flasche. — Man findet so öfters deutliche Spuren von Schwefelwasserstoff, welche sich durch Reagentien nicht nachweisen lassen. — Wünscht man sichtbare Reactionen, so tröpfelt man in eine grosse, weisse, mit dem Mineralwasser gefüllte Flasche eine Auflösung von Bleioxyd in Natronlauge, stellt die Flasche auf eine weisse Unterlage und beobachtet, indem man von oben hindurchsieht, ob das Wasser eine bräunliche Färbung annimmt oder einen schwärzlichen Niederschlag gibt; oder man verschliesst eine grosse, mit dem Wasser halb gefüllte Flasche mit einem Kork, in dessen Mitte man ein mit Bleizuckerlösung getränktes und dann mit ein wenig kohlensaurer Ammonlösung befeuchtetes Papierstreifchen befestigt hat, und beobachtet, ob sich dasselbe im Laufe mehrerer Stunden bräunt. Die Flasche schüttelt man von Zeit zu Zeit ein wenig. — Würde man zwar durch Zusatz der Bleioxydlösung zum Wasser eine Bräunung oder einen Niederschlag, durch das zuletzt angegebene Mittel aber keine Reaction erhalten, so wäre dies ein Zeichen, dass das Wasser ein alkalisches Schwefelmetall, aber keinen freien Schwefelwasserstoff enthielte. 247
4. Man versetzt ein Weinglas voll Mineralwasser mit etwas Gerbsäure, ein anderes mit etwas Gallussäure. Entsteht durch erstere eine rothviolette, durch letztere eine blauviolette Färbung, so ist Eisenoxydul zugegen. Statt der einzelnen Säuren lässt sich auch Galläpfelinfusion, welche beide enthält, anwenden. Die Färbungen treten erst nach einiger Zeit ein und nehmen von oben — wo die Luft einwirkt — nach unten zu. 248

b. Arbeiten im Laboratorium.

§. 213.

Da man bei der qualitativen Untersuchung gern auch schon einigen Aufschluss über die Verbindungsverhältnisse erhält, in denen die einzelnen Bestandtheile in dem Wasser enthalten sind, so verwendet man am besten eine kleinere Portion, um die Hauptbestandtheile aufzusuchen und,

Fresenius, qualitative Analyse.

so weit thunlich, ihre Verbindungsverhältnisse und somit den Charakter des Wassers festzustellen, während man alsdann in einer weit grösseren Portion die in geringerer Menge und endlich in einer ganz grossen Quantität, beziehungsweise im Sinter, die in äusserst kleiner Menge vorhandenen Bestandtheile sucht. — Man verfährt demgemäss also:

1. Ermittlung der in grösserer Menge vorhandenen Bestandtheile.

- a. Man kocht etwa 3 Pfund des klaren, beziehungsweise an der Quelle 249
filtrirten, Wassers in einem Glaskolben eine Stunde lang, sorgt aber, indem man von Zeit zu Zeit etwas destillirtes Wasser zugiesst, so dass sich die Menge des vorhandenen Wassers nicht vermindert, dafür, dass sich durch das Kochen bloss die Salze ausscheiden, welche der Vermittelung der Kohlensäure ihre Lösung verdanken. Man filtrirt alsdann und prüft Niederschlag und Lösung nach §. 210.
- b. Man prüft auf Ammon, Kieselsäure, organische Materien etc. ebenfalls nach den §. 210 angegebenen Methoden.

2. Ermittlung der in geringerer Menge vorhandenen fixen Bestandtheile.

Man verdampft eine grosse Portion des Wassers, mindestens 20 Pfund, 250
in einer Silber- oder Porzellanschale an einem möglichst staubfreien Orte, unter Beobachtung grösster Reinlichkeit zur Trockne. Enthält das Wasser kein kohlen saures Alkali, so setzt man reines kohlen saures Kali bis zum geringen Vorwalten zu. Das Abdampfen kann anfangs über der freien Gaslampe geschehen, zuletzt wendet man ein Sandbad an. Die trockne Masse erhitzt man zum ganz schwachen Glühen. Befindet sie sich in einer Silberschale, so kann das gelinde Glühen in dieser ausgeführt werden; befindet sie sich dagegen in einer Porzellanschale, so bringt man deren Inhalt in eine Platin- oder Silberschale und glüht ihn dann gelinde. — Schwärzt sich die Masse beim Glühen, so ist dies ein Zeichen, dass organische Materien vorhanden waren *).

Den so erhaltenen Rückstand mengt man gleichmässig und theilt ihn in drei Theile *a*, *b* und *c*. — *c* betrage etwa die Hälfte, *a* und *b* je ein Viertel.

*) Dieser Schluss ist aber nur dann richtig, wenn das Wasser beim Abdampfen vor Staub wirklich geschützt wurde; gelang dies nicht völlig, und will man doch die Gegenwart organischer Stoffe mit Gewissheit feststellen, so ist es nöthig, zu dem Behufe eine besondere Portion in einer Retorte einzudampfen. Hat man organische Materien gefunden und will man feststellen, ob dieselben Quellsäure oder Quellsatzsäure sind, so behandelt man einen Theil des Abdampfungsrückstandes nach der §. 214. 3 angegebenen Methode.

a. Prüfung auf Phosphorsäure.

Man erwärmt die Portion *a* mit etwas Wasser, fügt vollkommen 251 reine Salpetersäure in mässigem Ueberschuss zu, digerirt längere Zeit bei einer dem Siedepunkte nahen Temperatur, filtrirt durch ein mit Salzsäure und Wasser ausgewaschenes Filter und prüft mit salpetersaurer Lösung von molybdänsaurem Ammon auf Phosphorsäure (§. 142. 10).

b. Prüfung auf Fluor.

Man erhitzt die Portion *b* mit Wasser, fügt Chlорcalcium zu, so lange 252 dadurch noch ein Niederschlag entsteht, lässt absitzen und filtrirt den grösstentheils aus kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia bestehenden Niederschlag ab. Nach dem Auswaschen und Trocknen glüht man denselben, übergiesst ihn in einer kleinen Schale mit Wasser, setzt Essigsäure im geringen Ueberschuss zu, verdampft im Wasserbade zur Trockne, erhitzt darin, bis aller Geruch nach Essigsäure verschwunden, setzt Wasser zu, erhitzt, filtrirt die Lösung der essigsauren alkalischen Erden ab, wäscht aus, trocknet oder glüht den Rückstand und prüft ihn auf Fluor nach §. 146. 5.

c. Prüfung auf die übrigen in geringer Menge vorhandenen fixen Bestandtheile.

Man kocht die Portion *c* wiederholt mit Wasser, filtrirt und wäscht 253 den gebliebenen unlöslichen Theil mit siedendem Wasser aus. Man erhält einen Rückstand α und eine Lösung β .

a. Der Rückstand besteht grösstentheils aus kohlensaurem Kalk, kohlensaurer Magnesia, Kieselsäure und — bei Eisenquellen — Eisenoxydhydrat. Er kann aber auch kleine Mengen von Baryt, Strontian, Thonerde, Manganoxydul und Titansäure enthalten, und ist daher auf diese zu prüfen.

Man übergiesst ihn in einer Platin- oder Porzellanschale mit Wasser, fügt Salzsäure zu, bis zum geringen Vorwalten, dann 4 bis 5 Tropfen verdünnte Schwefelsäure, verdampft zur Trockne, befeuchtet mit Salzsäure, fügt später Wasser hinzu, erwärmt gelinde, filtrirt ab und wäscht aus.

aa. Untersuchung des in Salzsäure unlöslichen Rück- 254 standes. Derselbe wird grossentheils aus Kieselsäure bestehen; er kann aber auch schwefelsaure alkalische Erden, Titansäure und Kohle enthalten. — Man erhitzt ihn in einer Platinschale wiederholt mit Flusssäure unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, bis alle Kieselsäure verjagt ist. Zuletzt verdampft man zur Trockne, schmelzt einen etwa gebliebenen

Rückstand mit etwas saurem schwefelsaurem Kali, behandelt die Schmelze mit kaltem Wasser, filtrirt und prüft die Lösung durch andauerndes Kochen auf Titansäure. Blieb beim Behandeln der Schmelze mit Wasser ein unlöslicher Rückstand, so wäscht man denselben aus und äschert das Filterchen ein. Steht ein Spectralapparat zu Gebote, so befestigt man die Asche am Oehr des Platindrahtes, setzt einige Zeit der Reductionsflamme aus, befeuchtet mit Salzsäure und prüft spectralanalytisch auf Baryt. Strontian wird sich hier nicht oder nur in sehr kleinen Spuren finden. Steht ein Spectralapparat nicht zu Gebote, so bewahrt man das Product der Einäscherung einstweilen auf.

- bb. Untersuchung der salzsauren Lösung. Man versetzt 255 dieselbe in einem Kolben mit etwas reinem Salmiak, fügt dann Ammon hinzu, bis die Flüssigkeit eben alkalisch ist, sodann gelbliches Schwefelammonium. Man verstopft den bis in den Hals gefüllten Kolben und lässt ihn in ganz gelinder Wärme 24 Stunden stehen. Ist ein Niederschlag entstanden, so filtrirt man denselben ab, löst ihn in Salzsäure, kocht, fügt Kalilauge (§. 34. c.) im Ueberschuss zu, kocht, filtrirt und prüft das Filtrat durch Ansäuern mit Salzsäure und Erhitzen mit Ammon auf Thonerde*), den Rückstand zum Theil mit Soda vor dem Löthrohr auf Mangan, zum Theil durch Auflösen in Salzsäure und Prüfen der Lösung mit Rhodankalium oder Ferrocyankalium auf Eisen.

In der von dem Schwefelammoniumniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit können noch Spuren von Baryt enthalten sein; ausserdem findet sich in derselben aller oder doch fast aller Strontian. Man fällt dieselbe mit kohlsaurem Ammon unter Zusatz von Ammon, filtrirt nach längerem Stehen ab, wäscht den Niederschlag aus, trocknet und unterwirft ihn dem Seite 114 beschriebenen Engelbach'schen Verfahren. Die durch Auskochen des geglühten Niederschlages erhaltene Flüssigkeit verdampft man, wenn ein Spectralapparat zu Gebote steht, mit Salzsäure zur Trockne und prüft den Rückstand spectralanalytisch auf Strontian und etwa hier anwesende Barytspuren. — Steht ein Spectralapparat nicht zu Gebote, so verdampft man die durch Auskochen des geglühten Niederschlages mit Wasser erhaltene Flüssigkeit unter Zusatz von etwas schwefelsaurem Ammon fast zur Trockne, kocht den Rückstand mit einer gesättigten Lösung von schwe-

*) Die Auffindung der Thonerde gibt nur dann das Recht, solche als im Wasser vorhanden zu betrachten, wenn das Eindampfen des Wassers in einer Platin- oder Silber-, nicht aber in einer Porzellanschale ausgeführt wurde.

felsaurem Ammon, filtrirt, wäscht aus, trocknet, äschert ein, vereinigt den Rückstand mit dem in (254) aufbewahrten Einäscherungsrückstande, schmelzt mit etwas kohlensaurem Natron, behandelt mit Wasser, wäscht aus, löst den Rückstand in Salzsäure und prüft die Lösung auf Baryt und Strontian nach §. 99.

- β. Die alkalische Lösung enthält die Alkalisalze, gewöhnlich 256 auch noch Magnesia und Spuren von Kalk. Sie soll nunmehr auf Salpetersäure *), Borsäure, Jod, Brom und Lithion geprüft werden. — Man verdampft dieselbe, bis sie sehr concentrirt geworden, lässt erkalten, stellt die Schale schief, so dass der kleine Rest noch vorhandener Lauge sich von der Salzmasse trennt, bringt mittelst eines Glasstabes einige Tropfen der concentrirten Lösung auf ein Uhrglas, säuert dieselbe mit Salzsäure eben an und prüft mit Curcumapapier auf Borsäure. Den gesammten Inhalt der Schale verdampft man nun unter Umrühren zur staubigen Trockne und theilt das Pulver in zwei Theile aa. und bb. — aa. betrage zwei Drittel, bb. ein Drittel.

- aa. Die grössere Portion prüft man auf Salpetersäure, 257 Jod und Brom.

Man zerreibt zu dem Ende dieselbe, kocht das Pulver in einem im Wasserbade zu erhaltenden Kolben mit reinem Weingeist von 90 Proc. drei Mal aus und filtrirt jedesmal heiss ab. — Den alkoholischen Auszug versetzt man mit einigen Tropfen Kalilauge, destillirt den Weingeist bis auf einen kleinen Rest ab und lässt erkalten. Scheiden sich Kryställchen aus, so können dieselben salpetersaures Kali sein; man giesst die Flüssigkeit von denselben ab, wäscht die Krystalle mit etwas Weingeist, löst sie in sehr wenig Wasser und prüft die Lösung auf Salpetersäure, mittelst Indigos, Brucins oder mit Jodkaliumstärkekleister und Zink (§. 159). Die weingeistige Lösung verdampft man jetzt völlig zur Trockne. Hat man zuvor Salpetersäure noch nicht gefunden, so löst man einen kleinen Theil des Rückstandes in ganz wenig Wasser und verwendet diese Lösung zur Prüfung darauf. — Den grösseren Theil des Rückstandes, beziehungsweise die ganze Menge desselben, behandelt man drei Mal mit warmem Alkohol, filtrirt, verdampft das Filtrat unter Zusatz von einem Tropfen Kalilauge zur Trockne, löst den Rück-

*) Die Salpetersäure kann beim gelinden Glühen des Rückstandes (250), wenn dieser organische Materien enthält, zerstört worden sein. Ist dies zu fürchten und die Salpetersäure in (249) noch nicht gefunden, so behandelt man zu ihrer Nachweisung eine grössere Portion ungeglühten Rückstandes nach (257).

stand in ganz wenig Wasser, säuert mit Schwefelsäure schwach an, setzt etwas reinen Schwefelkohlenstoff zu und fügt endlich zur Entdeckung des Jods etwas gelöstes salpetrigsaures Kali oder ein Tröpfchen einer Auflösung von Untersalpetersäure in Schwefelsäure zu. — Nachdem man genau beobachtet hat, ob der Schwefelkohlenstoff eine violette oder röthliche Färbung zeigt, woraus die Anwesenheit von Jod zu erkennen, prüft man durch vorsichtigen Zusatz von Chlorwasser zu derselben Flüssigkeit auf Brom nach dem im §. 157 angegebenen Verfahren.

bb. Die kleinere Portion prüft man auf Lithion.

Man erwärmt zu diesem Behufe den Rückstand, welcher etwa vorhandenes Lithion als kohlen-saures oder phosphor-saures Lithion enthalten muss, mit Wasser, fügt Salzsäure zu bis zur deutlich sauren Reaction, verdampft fast zur Trockne und mischt mit reinem Weingeist von 90 Proc.; hierdurch scheidet man den grössten Theil des Kochsalzes ab, während alles Lithion in die alkoholische Lösung übergeht. Man verdampft den Alkohol und prüft den Rückstand, falls ein Spectralapparat zu Gebote steht, mittelst dieses auf Lithion (§. 93. 3).

Steht dagegen ein solcher nicht zur Verfügung, so nimmt man den Rückstand in Wasser und einigen Tropfen Salzsäure auf, fügt ein wenig Eisenchlorid, dann Ammon in geringem Ueberschuss und ein wenig oxalsaures Ammon zu, lässt längere Zeit stehen, filtrirt die nun von Phosphorsäure und der letzten Spur Kalk befreite Flüssigkeit ab, verdampft sie zur Trockne, glüht gelinde, bis die Ammonsalze entwichen sind, behandelt den Rückstand mit etwas Chlorwasser (zur Entfernung des Jods und Broms) und einigen Tropfen Salzsäure, verdampft zur Trockne, setzt etwas Wasser und (zur Abscheidung der Magnesia) fein zertheiltes Quecksilberoxyd zu, verdampft zur Trockne, glüht gelinde, bis eben alles Quecksilberchlorid entwichen ist, behandelt den Rückstand mit einer Mischung von absolutem Alkohol und wasserfreiem Aether, filtrirt die Lösung ab, concentrirt sie durch Abdampfen und entzündet endlich den Weingeist. Brennt er mit carminrother Flamme, so ist Lithion zugegen. Zur bestätigenden Prüfung führt man es in phosphorsaures Lithion über (§. 93. 3).

3. Ermittlung der in äusserst kleiner Menge vorhandenen Bestandtheile.

1. Man verdampft 2 bis 3 Centner Wasser in einem grossen, vollkommen reinen eisernen Kessel, bis sich die in Wasser löslichen Salze

258

259

- auszuscheiden beginnen. Enthält das Mineralwasser kein kohlen-saur-es Natron, so fügt man zuvor solches zu und zwar in solcher Menge, dass die Reaction deutlich alkalisch wird. Man filtrirt nach dem Eindampfen die Lösung ab, wäscht den Niederschlag aus, ohne die Washwasser mit dem ersten Filtrate zu vereinigen, und untersucht:
- a. Den Niederschlag nach dem für Sinterabsätze anzugebenden Verfahren, §. 214.
 - b. Die Lösung versetzt man mit Salzsäure bis sauer, erhitzt, fällt vorhandene Schwefelsäure eben mit Chlorbaryum aus, filtrirt, verdampft das Filtrat zur Trockne, digerirt den Rückstand mit Alkohol von 90 Proc. und verfäht mit der Lösung zur Prüfung auf Cäsium und Rubidium nach §. 93, letzter Absatz. Den in Weingeist unlöslichen Rückstand löst man mit Wasser und versetzt die concentrirte heisse Lösung mit Ammon bis zum Vorwalten. Entsteht dadurch ein Niederschlag, so filtrirt man ab, die klar gebliebene oder filtrirte, heisse, freies Ammon enthaltende Lösung versetzt man mit Jodkalium. Entsteht sogleich oder nach längerem Stehen ein Niederschlag, so filtrirt man denselben ab und prüft ihn spectralanalytisch auf Thallium.
2. Man prüft eine Probe des ursprünglichen Wassers nach (241) auf salpetrige Säure. Enthält das Wasser Schwefelwasserstoff, so entfernt man denselben zuvor durch sehr vorsichtigen Zusatz von etwas schwefelsaurem Silberoxyd (unter keinen Umständen darf Silbersalz in Lösung bleiben).

2. Untersuchung der Sinterabsätze.

§. 214.

1. Man digerirt eine grosse Portion (etwa 200 Grm.) des von Unreinigkeiten durch Auslesen, Absieben, Schlämmen etc. und von anhängenden löslichen Salzen durch Auswaschen befreiten Ockers oder Sinters mit Wasser und Salzsäure (Aufbrausen: Kohlensäure), bei ganz mässiger Wärme, bis sich alles Lösliche gelöst hat, verdünnt, lässt erkalten, filtrirt ab und wäscht den Rückstand aus.

a. Untersuchung des Filtrats.

- a. Man erhitzt den grössten Theil des Filtrates auf 70° C., leitet in die Flüssigkeit andauernd und auch noch während des Erhaltens Schwefelwasserstoff. Man lässt alsdann an einem mässig warmen Orte so lange stehen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff nur noch schwach ist und filtrirt ab.

Nach dem Auswaschen und Trocknen entfernt man den grössten Theil des freien Schwefels durch Digestion und Auswaschen

mit Schwefelkohlenstoff, dann erwärmt man den Niederschlag gelinde mit etwas gelblichem Schwefelkalium, verdünnt, filtrirt, wäscht mit Schwefelkalium enthaltendem Wasser aus und fällt Filtrat und Waschwasser mit Salzsäure. Den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag extrahirt man wieder mit Schwefelkohlenstoff, übergiesst — falls ein Rückstand blieb — diesen sammt dem Filterchen in einer kleinen Porzellanschale mit reiner rother rauchender Salpetersäure, erwärmt, bis deren grösser Theil verdampft ist, fügt kohlen-saures Natron zu bis zum Vorwalten, dann noch etwas salpetersaures Natron, erhitzt zum Schmelzen, behandelt die Schmelze mit kaltem Wasser, filtrirt, wäscht mit einer Mischung von Weingeist und Wasser aus und prüft die wässrige Lösung auf Arsensäure (121) und (122), den Rückstand aber auf Antimon und Zinn, und zwar indem man ihn in verdünnter Salzsäure löst und die Lösung in einem Platinschälchen mit bleifreiem Zinke prüft (123).

Blieb beim Behandeln des Schwefelwasserstoffniederschlags mit Schwefelkalium ein Rückstand, so spritzt man denselben nach dem Auswaschen vom Filter ab und kocht ihn mit einer kleinen Menge verdünnter Salpetersäure, filtrirt ab, wäscht aus und übergiesst den Inhalt des Filters zunächst — um einen möglichenfalls hier anwesenden Gehalt an schwefelsaurem Bleioxyd nicht zu übersehen — mit Schwefelwasserstoff, dann prüft man ihn auf Baryt und Strontian wie in (254). Die salpetersaure Lösung versetzt man mit etwas reiner Schwefelsäure, verdampft im Wasserbade zur Trockne und behandelt mit Wasser, bleibt ein Rückstand, so ist derselbe schwefelsaures Bleioxyd. Zur Sicherstellung prüft man, ob derselbe, abfiltrirt und ausgewaschen, durch Schwefelwasserstoffwasser schwarz wird. — Die von etwaigem schwefelsaurem Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit prüft man a. mit Ammon, b. mit Ferrocyankalium auf Kupfer.

Von der von dem Schwefelwasserstoffniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit nimmt man zunächst eine Probe, verdampft sie im Wasserbade zur Trockne, behandelt den Rückstand mit Salpetersäure und Wasser, filtrirt und prüft die Lösung mit Molybdänsäurelösung auf Phosphorsäure; den Rest der von dem Schwefelwasserstoffniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit versetzt man in einem Kolben mit Salmiak, Ammon und gelblichem Schwefelammonium, verschliesst den bis zum Halse gefüllten, lässt ihn an einem mässig warmen Orte stehen, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit gelb, nicht mehr grünlich, erscheint, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, dem man etwas Schwefelammonium zugesetzt hat. Man behandelt ihn alsdann

mit verdünnter Salzsäure und verfährt zur Prüfung auf Kobalt, Nickel, Eisen, Mangan, Zink, Thonerde und Kieselsäure nach (152) bis (160). Zur Prüfung auf Titansäure fällt man einen Theil der salzsauren Lösung mit Ammon und behandelt den Niederschlag nach der in (222) angegebenen Methode. — In der von dem Schwefelammoniumniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit fällt man den Kalk nebst Strontian und etwa hier anwesendem Baryt mit kohlensaurem und etwas oxalsaurem Ammon aus und prüft den Niederschlag auf die beiden letzteren nach dem Engelbach'schen Verfahren (Seite 114). Schliesslich prüft man die von dem Kalkniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit auf Magnesia.

- β. Eine Probe der salzsauren Lösung verdünnt man stark, versetzt mit Chlorbaryum und lässt zwölf Stunden an einem warmen Orte stehen. Weissner Niederschlag: Schwefelsäure.
- b. *Untersuchung des Rückstandes.* Derselbe besteht in der Regel 266 aus Sand, Kieselsäurehydrat, Thon und organischen Materien, kann aber auch schwefelsauren Baryt und Strontian enthalten. Man kocht ihn zunächst mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron, um das Kieselsäurehydrat zu lösen, und behandelt ihn dann auf dem Filter mit etwas verdünnter Salzsäure, um etwa vorhandenen Baryt und Strontian unter Zurücklassung etwa vorhandenen Thons und Sandes aufzunehmen. Die Lösung prüft man nach (255) auf Baryt und Strontian.
2. Auf Fluor prüft man am besten eine besondere Portion des Ockers 267 oder Sinters. Man glüht denselben (bei welcher Gelegenheit sich auch organische Materien zu erkennen geben), rührt ihn dann mit Wasser an, setzt Essigsäure zu bis zur sauren Reaction, verdampft, bis alle Essigsäure verjagt ist, und verfährt überhaupt nach (252).
3. Man kocht den Ocker oder Sinter andauernd mit concentrirter Kali- 268 oder Natronlauge und filtrirt ab.
- a. Einen Theil des Filtrats säuert man mit Essigsäure an, fügt Ammon zu, filtrirt den Niederschlag von Thonerde- und Kieselsäurehydrat, der in der Regel entsteht, nach 12 Stunden ab, setzt wieder Essigsäure zu bis sauer, dann eine Lösung von neutralem essigsaurem Kupferoxyd. Entsteht ein bräunlicher Niederschlag, so ist derselbe quellsatzsaures Kupferoxyd. Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit kohlensaurem Ammon, bis die grüne Farbe sich in eine blaue verwandelt hat, und erwärmt. Entsteht ein bläulich-grüner Niederschlag, so ist er quellsaures Kupferoxyd.
- b. Im Falle man Arsen gefunden hat, verwendet man den Rest der alkalischen Flüssigkeit, um festzustellen, ob dasselbe im Sinter als arsenige oder als Arsensäure vorhanden ist (vergl. §. 134. 9).

Analyse der Acker- oder Walderde.

§. 215.

Wenn auf einem Boden eine Pflanze wächst, so muss der Boden auch alle diejenigen Stoffe enthalten, welche sich in der Pflanze finden, mit Ausnahme von denen, welche ihr durch Luft und Regen zugeführt worden sein können. Es gestattet uns somit die Beobachtung, dass auf einem Boden, z. B. in einem nackten Felsen, eine Pflanze wächst, deren Bestandtheile wir kennen, einen Schluss auf viele Bestandtheile des Bodens, sie erspart uns in mancher Beziehung eine qualitative Analyse.

Stellt man sich auf diesen Standpunkt, so kann es ganz überflüssig erscheinen, die qualitative Analyse eines Bodens vorzunehmen, auf welchem Pflanzen noch wachsen können, denn die Aschen der Pflanzen enthalten bekanntlich fast immer dieselben Bestandtheile; ihre Verschiedenheit wird hauptsächlich durch die abweichenden Mengenverhältnisse der einzelnen bedingt. — Nimmt man aber bei der qualitativen Analyse — soweit es durch Schätzung möglich ist — auch Rücksicht auf die Menge der einzelnen Bestandtheile und ferner auf den Zustand, in dem sie sich befinden, so kann eine solche, wenn sie mit einer mechanischen Trennung der Gemengtheile des Bodens und einer Prüfung der physikalischen Eigenschaften *) desselben verbunden wird, zur Beurtheilung der Bodenbeschaffenheit schon recht brauchbare Resultate liefern, was um so wichtiger ist, als zeitraubende quantitative Analysen für praktische Landwirthe schon ungleich schwieriger ausführbar sind.

Da die Pflanzen nur lösungsfähige Bestandtheile aufzunehmen vermögen, so ist es von besonderer Wichtigkeit, bei der qualitativen Analyse darauf Rücksicht zu nehmen, welche schon durch reines Wasser gelöst werden **), welche zu ihrer Lösung einer Säure (in der Natur hauptsäch-

*) In Bezug auf die mechanische Scheidung der Gemengtheile eines Bodens, auf die Prüfung der physikalischen Eigenschaften und der chemischen Beschaffenheit vergleiche die „Anleitung zur Untersuchung der Ackererden auf ihre wichtigsten physikalischen Eigenschaften und Bestandtheile von Franz Schulze.“ Journ. für prakt. Chemie. Bd. 47, S. 241, ferner den betreffenden Abschnitt in meiner Anleitung zur quantitativen Analyse, 5. Aufl. §. 263 und den Entwurf zur Bodenanalyse von E. Wolff (Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 85). — **) Seit es bekannt geworden, dass die Ackererde in ähnlicher Art wie die poröse Kohle die Eigenschaft besitzt, verdünnten Lösungen die gelösten Körper zu entziehen, hat sich die früher allgemein herrschende Vorstellung berichtigt, welche annahm, dass die in Wasser oder kohlensaurem Wasser löslichen Körper, sobald es im Boden an Lösungsmitteln nicht fehle, im Boden frei circulirten. Wir wissen jetzt, dass dem nicht so ist, dass vielmehr die Ackererde an und für sich lösliche Körper mit einer gewissen Kraft bindet, und erschliessen daraus, dass im Wasserauszug einer Erde uns die Körper nicht geradezu entgetreten, welche der Boden in für die Pflanzen unmittelbar verwendbarem Zustande enthält. — Am wenigsten aber dürfen wir erwarten, diese Stoffe im Wasserauszuge in demselben Verhältnisse zu einander zu

lich der Kohlensäure) bedürfen, und welche andere endlich weder in Wasser noch in Säuren löslich sind, somit vorläufig der Pflanze Nahrungsstoffe noch nicht liefern können. — In Betreff der letzteren ist es dann weiter interessant, die Frage zu beantworten, ob die Bestandtheile leicht, schwer oder nicht verwitterbar sind und welche Producte sie dabei liefern *).

Um diese Gesichtspunkte möglichst zu berücksichtigen, muss man daher bei der Analyse einer Ackererde die schon in reinem Wasser, die nur in Säuren und die gar nicht löslichen Bestandtheile gesondert untersuchen. Die Prüfung auf organische Materien endlich erfordert ein besonderes Verfahren.

Die Untersuchung zerfällt demnach in folgende vier Abtheilungen.

1. Bereitung des Wasserauszugs und Untersuchung desselben.

§. 216.

Man verwendet hierzu etwa 2 Pfd. (1000 Grm.) der lufttrocknen 269 Erde. Die Bereitung eines klaren Wasserauszuges ist nicht ganz leicht, indem man, wenn man nach gewöhnlicher Weise die Erde mit Wasser digerirt oder kocht und dann filtrirt, nur zu bald inne wird, wie sehr der feine Thon diese Arbeit erschwert, da er erstlich die Poren des Filters verstopft und zweitens fast immer, wenigstens im Anfange, das Filtrat trübt. — Am praktischsten erwies sich mir das folgende, zu diesem Behufe von Fr. Schulze (siehe die Anmerkung auf S. 346) vorgeschlagene Verfahren. Man verschliesst die Spitze mehrerer mittelgrossen Trichter mit kleinen Filterchen von grobem Löschpapier, befeuchtet diese, drückt sie an die Wände gut an und bringt dann die lufttrockne, nicht pulverisirte oder auch nur zerdrückte Erde (am besten ist es, wenn der grösste Theil derselben aus erbsen- bis wallnussgrossen Klössen besteht) in die Trichter, so zwar, dass dieselben nur etwa zu $\frac{2}{3}$ angefüllt werden. Man giesst nun destillirtes Wasser auf, so dass es über der Erde steht, giesst das erst ablaufende Filtrat, wenn es ein wenig trübe sein sollte, nochmals oben auf und lässt ruhig abtropfen, füllt die Trichter von Neuem mit Wasser und setzt dieses Auslaugen fort, bis die Filtrate dem Gewichte nach zwei bis drei Mal so viel betragen, als die angewandte Erde. Die

finden, in welchem sie im Boden enthalten sind, denn die Erde wird diejenigen, in Betreff welcher ihrer Absorptionsfähigkeit Genüge geleistet ist, leicht abgeben, während sie die mehr oder weniger zurückhält, in Betreff welcher dies nicht der Fall ist. Können wir auch aus diesem Grunde der Untersuchung des Wasserauszugs der Ackererde nicht mehr ganz den Werth beilegen, den man ihr sonst zuerkannte, so ist es doch immerhin nützlich, sich darüber zu unterrichten, welche Stoffe ein Boden an Wasser factisch abgibt. Aus diesem Grunde habe ich die Bereitung und Untersuchung des Wasserauszugs der Erde beibehalten.

*) Genauerer hierüber in meiner „Chemie für Landwirthe, Forstmänner und Cameralisten“, Braunschweig bei Fr. Vieweg und Sohn, 1847. S. 485.

Filtrate werden vereinigt und gemischt; von der mit Wasser erschöpften Erde aber ein Theil aufbewahrt.

a. Von der Wasserlösung verdampft man in einer Porzellanschale 270
 $\frac{2}{3}$ vorsichtig bis zu starker Concentration, filtrirt eine Probe ab, prüft die Reaction des Filtrates, hebt einen Theil zur Prüfung auf organische Materien nach (280) auf, den Rest aber erwärmt man und fügt Salpetersäure zu. Gasentwicklung zeigt ein kohlen-saures Alkali an. Man prüft alsdann mit salpetersaurem Silberoxyd auf Chlor. — b. Den Rest der concentrirten Flüssigkeit bringt man sammt dem Niederschlage, der sich in der Regel bildet, in eine kleine Porzellan-, besser Platinschale, verdampft zur Trockne und erhitzt den bräunlichen Rückstand vorsichtig über der Lampe bis zur Zerstörung der organischen Materien. Bei Anwesenheit von salpetersauren Salzen findet hierbei je nach ihrer Menge ein stärkeres oder geringeres Verglimmen Statt. — c. Von dem gelinde geglühten Rückstande prüft man eine kleine Probe mit Soda in der Löthrohrflamme auf Mangan. — d. Den Rest erwärmt man mit Wasser, setzt etwas Salzsäure zu (Aufbrausen zeigt Kohlensäure), verdampft zur Trockne, erhitzt ein wenig stärker, um die Kieselsäure vollständig abzuscheiden, befeuchtet mit Salzsäure, fügt Wasser zu, erwärmt und filtrirt ab. — Der ausgewaschene Rückstand enthält meist etwas Kohle, ferner ein wenig Thon (wenn der Wasserauszug nicht völlig klar war), endlich Kieselsäure. Um letztere zu erkennen, durchbohrt man die Spitze des Filters, spritzt den Rückstand durch, kocht mit kohlen-saurer Natronlösung, filtrirt, sättigt mit Salzsäure, verdampft zur Trockne und nimmt mit Wasser auf, wobei die Kieselsäure zurückbleibt.

e. Von der salzsauren Lösung prüft man ein Theilchen mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure, ein zweites nach vorherigem Eindampfen mit Salpetersäure mit der Auflösung von molybdänsaurem Ammon in Salpetersäure auf Phosphorsäure, ein drittes mit Schwefelcyan-kalium auf Eisenoxyd, zum Rest setzt man (zur Ausscheidung der Phosphorsäure) einige Tropfen Eisenchlorid, dann vorsichtig Ammon, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch, erwärmt ein wenig, filtrirt, schlägt aus dem Filtrat mit oxalsaurem Ammon den Kalk nieder und verfährt zur Nachweisung der Magnesia, des Natrons und Kalis genau nach dem gewöhnlichen Gang der Analyse (§. 196 und 197). Ein Theilchen der reinen Chloralkalimetalle prüft man endlich spectralanalytisch auf Lithion. 271

f. Thonerde kommt nicht leicht in dem Wasserauszuge vor (Fr. Schulze fand solche nie darin). Sollte man darauf prüfen wollen, so kocht man den in e erhaltenen Ammonniederschlag mit reiner Kali- oder Natronlauge, filtrirt und prüft das Filtrat durch Ansäuern mit Salzsäure und Erwärmen mit Ammon. 272

g. Von dem letzten Drittel des Wasserauszugs prüft man, falls man Eisen gefunden hat, eine Probe mit Ferridcyan-kalium, eine andere mit Schwefelcyan-kalium, beide nach Zusatz von etwas Salzsäure, um sich über die Oxydationsstufe zu belehren, in der das Eisen vorhanden ist. — Den 273

Rest des Wasserauszuges versetzt man mit ein wenig Schwefelsäure, verdampft im Wasserbade fast zur Trockne und prüft den Rückstand durch Zumischen von Kalkhydrat auf Ammon. Ist der Wasserauszug völlig klar, so kann man auf Ammon auch direct mittelst Quecksilberchlorids etc. prüfen, siehe Seite 101.

2. Bereitung des Säureauszuges und Untersuchung desselben.

§. 217.

Von der durch Wasser möglichst erschöpften Erde (ein vollständiges 274 Auswaschen lässt sich meist gar nicht ausführen) erhitzt man etwa 50 Gramm mit mässig starker Salzsäure (Aufbrausen zeigt Kohlensäure) einige Stunden im Wasserbade und filtrirt. Mit der in der Regel durch Eisenchlorid rothgelb gefärbten Flüssigkeit stellt man folgende Versuche an:

1. Ein Theilchen prüft man mit Schwefelcyankalium auf Eisenoxyd, 275 ein zweites mit Ferridcyankalium auf Eisenoxydul.
2. Eine kleine Probe prüft man mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure, eine andere verdampft man bei einer den Siedepunkt des Wassers nur wenig übersteigenden Temperatur zur Trockne, erhitzt den Rückstand mit Salpetersäure, filtrirt die Kieselsäure ab und prüft mit der Auflösung von molybdänsaurem Ammon in Salpetersäure ohne Erwärmung auf Phosphorsäure.
3. Eine grössere Portion versetzt man mit Ammon bis zur Abstumpfung 276 der freien Säure, dann mit gelblichem Schwefelammonium, lässt in einem bis zum Halse gefüllten Kolben an einem warmen Orte stehen, bis die Flüssigkeit gelb erscheint, filtrirt und prüft das Filtrat auf Kalk, Magnesia, Kali und Natron nach dem gewöhnlichen Gange.
4. Den in 3 erhaltenen Niederschlag löst man in Salzsäure, verdampft 277 die Lösung zur Trockne, befeuchtet mit Salzsäure, setzt Wasser zu, erwärmt, filtrirt ab und prüft die Lösung nach (150) auf Eisen, Mangan, Thonerde und nöthigenfalls auch auf Kalk und Magnesia, welche in Verbindung mit Phosphorsäure durch Schwefelammonium gefällt worden sein können.
5. Die in 4 erhaltene abgeschiedene Kieselsäure ist gewöhnlich durch organische Materie gefärbt. Man glüht sie daher, um sie rein zu erhalten.
6. Ist es von Interesse, zu untersuchen, ob der salzsaure Auszug Ar- 278 sensäure, Kupferoxyd etc. enthält, so behandelt man den Rest der Lösung mit Schwefelwasserstoff etc., wie es in (262) bis (264) angegeben ist.

7. Auf Fluor prüft man, sofern man es aufsuchen wollte, am besten eine neue Portion geglühter Erde nach (230).

3. Untersuchung der in Wasser und Säuren unlöslichen anorganischen Bestandtheile.

§. 218.

Beim Erwärmen mit Salzsäure (274) bleibt immer noch der grösste Theil der Erde ungelöst. Will man auch diesen einer chemischen Untersuchung unterwerfen, so wäscht man ihn aus, trocknet ihn, trennt durch Sieben die gröberen Steine und Steinchen von dem Thon und Sand, scheidet wohl auch noch die beiden letzteren durch Schlämmen und unterwirft schliesslich die einzelnen Gemengtheile dem Gange der Analyse, welchen wir oben für die Silicate kennen gelernt haben (§. 205). 279

4. Untersuchung der organischen Bestandtheile des Bodens *).

§. 219.

Die organischen Bestandtheile des Bodens, welche auf seine Fruchtbarkeit sowohl durch ihre physikalische, als durch ihre chemische Wirkung einen so grossen Einfluss üben, sind theils Pflanzentheile mit noch erkennbarer Structur (Strohtheile, Wurzeln, Unkräutersamen etc.), theils Pflanzenverwesungsproducte, welche gewöhnlich unter dem Namen Humus zusammengefasst werden, aber ihren Bestandtheilen und Eigenschaften nach von mannigfaltiger Art sind, je nachdem sie aus der Verwesung stickstoffhaltiger oder stickstofffreier Pflanzenstoffe hervorgegangen, — ohne oder unter Mitwirkung von Alkalien oder alkalischen Erden entstanden, — und in ihren Umsetzungsprocess erst eingetreten, oder aber darin schon weiter fortgeschritten sind. — Alle diese Bestandtheile zu sondern, wäre eine äusserst schwierige und noch dazu wenig lohnende Arbeit; man kann sich daher bei der qualitativen Analyse einer Erde in Betreff ihrer organischen Bestandtheile sehr wohl mit folgenden Versuchen begnügen.

a. Untersuchung der in Wasser löslichen organischen Substanzen.

Man verdampft die in (270) zu dem vorliegenden Zwecke aufbewahrte Probe im Wasserbade zur völligen Trockne und behandelt den Rückstand mit Wasser. Die in Verbindung mit Basen in Lösung gewesene Ulmin-, Humin- und Geïnsäure bleiben ungelöst, während sich Quellsäure und Quellsatzsäure in Verbindung mit Ammon lösen; wie man die letzteren nachweist, ist (268) angegeben. 280

*) Vergl. in Betreff derselben meine Chemie für Landwirthe etc. §. 282 bis §. 285.

b. *Behandlung mit kohlensaurem Alkali.*

Von der mit Wasser erschöpften Erde trocknet man eine Portion, 281 trennt durch Absieben die Stroh-, Wurzel- etc. Theilchen sammt den Steinchen von der feineren Erde, digerirt letztere bei 80° bis 90° C. einige Stunden lang mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron und filtrirt. Das Filtrat versetzt man mit Salzsäure bis zur sauren Reaction. Scheiden sich braune Flocken aus, so rühren dieselben von Ulmin-, Humin- oder Geïnsäure her. Je mehr Ulminsäure zugegen ist, um so heller braun, je mehr Humin- oder Geïnsäure vorhanden ist, um so dunkler braun ist der Niederschlag.

c. *Behandlung mit kaustischem Alkali.*

Die in b mit kohlensaurer Natronlauge ausgezogene und mit Wasser 282 ausgewaschene Erde kocht man mit Kalilauge einige Stunden lang unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, verdünnt, filtrirt und wäscht aus. Die braune Flüssigkeit behandelt man wie in b. Die hier ausgeschiedenen Humussäuren (Ulmin- und Huminsäure) sind erst durch das Kochen mit Kalilauge aus Ulmin und Humin entstanden.

V. Auffindung anorganischer Körper bei Gegenwart von organischen.

§. 220.

Wie sehr die Auffindung anorganischer Körper durch die Gegenwart färbender, schleimiger etc. organischer Stoffe erschwert werde, und dass man jene oft erst nach vollständiger Zerstörung der letzteren bewerkstelligen könne, begreift sich leicht, wenn man bedenkt, dass man in dunkelgefärbten Lösungen keine Färbungen oder Niederschläge wahrnehmen, schleimige Flüssigkeiten nicht filtriren kann etc. — Da man nun, sowohl bei Untersuchung von Arzneistoffen, als auch namentlich dann, wenn es sich darum handelt, in Speisen oder in einem Magen-inhalte anorganische Gifte nachzuweisen, wie endlich bei Prüfung von Pflanzen, Thieren oder einzelnen Theilen derselben auf ihre anorganischen Bestandtheile, sehr oft in den Fall kommt, diese Schwierigkeiten überwinden zu müssen, so will ich im Folgenden die Wege bezeichnen, die sowohl im Allgemeinen, als auch in speciellen Fällen zum Ziele führen.

1. Allgemeine Regeln zur Auffindung anorganischer Körper bei Gegenwart von organischen Substanzen, die durch Farbe, Consistenz oder sonstige Eigenschaften die Anwendung der Reagentien oder das Erkennen der hervorgebrachten Erscheinungen hindern.

§. 221.

Es können hier natürlicherweise nur die in den meisten Fällen anwendbaren Methoden angeführt werden, deren durch besondere Verhältnisse bedingte Modification dem Arbeitenden überlassen bleibt.

1. Der Körper löst sich in Wasser, die Lösung hat aber 283 dunkle Farbe oder schleimige Consistenz.
 - a. Man erhitzt einen Theil der Lösung im Wasserbade mit Salzsäure und fügt nach und nach chloresäures Kali zu, bis die Flüssigkeit dünnflüssig und entfärbt ist, alsdann erhitzt man, bis der Chlorgeruch verschwunden, verdünnt mit Wasser und filtrirt. Mit diesem Filtrat verfährt man nach dem gewöhnlichen Gange und beginnt bei §. 190. Vergl. auch §. 225. Selbstverständlich lassen sich bei diesem Verfahren nur die vorhandenen Metalle, nicht aber die Oxydationsstufen erkennen, in welchen sie zugegen, da ja bei der Behandlung mit Salzsäure und chloresäurem Kali Quecksilberoxydul, Zinnoxidul, Eisenoxydul etc. in Quecksilber-, Zinn- und Eisenchlorid übergeführt werden.
 - b. Man kocht einen anderen Theil eine Zeit lang mit Salpetersäure und prüft das Filtrat auf Silber, Kali und Chlorwasserstoffsäure. Gelingt die Zerstörung der färbenden, schleimigen etc. Substanzen mit Salpetersäure gut, so ist diese Art der Behandlung überhaupt oft vorzuziehen.
 - c. Thonerde und Chromoxyd würde man (weil sie aus Flüssigkeiten, die nichtflüchtige organische Substanzen enthalten, durch Ammon und Schwefelammonium nicht sicher und vollständig gefällt werden) bei diesem Verfahren übersehen können. Hat man Ursache, auf sie Rücksicht zu nehmen, so muss man eine dritte Probe der Substanz mit kohlen-säurem Natron und chloresäurem Kali mischen und das Gemenge portionsweise in einen glühenden Tiegel eintragen. Nach dem Erkalten behandelt man die Schmelze mit Wasser und prüft die Lösung auf Chromsäure und Thonerde, den Rückstand auf Thonerde (§. 103).
 - d. Einen besonderen Theil prüft man mit Kalkhydrat auf Ammon.
2. Der Körper löst sich nicht oder nur theilweise in kochen- 284 dem Wasser, die Lösung lässt sich abfiltriren. Man filtrirt

und verfährt mit der Lösung entweder nach §. 189, oder, wenn sie entfärbt werden muss, nach (283). — Der Rückstand kann von verschiedener Natur sein.

- a. Er ist fettig. Man entfernt das Fett durch Aether und verfährt mit etwaigem Rückstande nach §. 175.
- b. Er ist harzartig. Man wendet statt des Aethers Alkohol oder auch beide nach einander an.
- c. Er ist von anderer Natur, z. B. Holzfaser etc.

α . Man trocknet und glüht einen Theil in einem Porzellan- oder Platingefäss bis zur gänzlichen oder theilweisen Einäscherung, erwärmt den Rückstand mit Salzsäure und etwas Salpetersäure, verdünnt mit Wasser und prüft die Lösung nach (109); einen etwaigen Rückstand aber nach §. 203.

β . Man behandelt eine zweite Portion zur Prüfung auf schwere Metalle und auf Säuren genau nach den (283) angegebenen Methoden. — (Durch das in α eingeschlagene Verfahren verflüchtigen sich nämlich nicht allein etwa vorhandene Quecksilberverbindungen, sondern es kann sich auch Arsen, Cadmium, Zink etc. verflüchtigen.)

γ . Den Rest prüft man durch Zusammenreiben mit Kalkhydrat auf Ammon.

3. Der Körper gestattet seiner Beschaffenheit nach kein Filtriren, überhaupt keine Trennung des Gelösten von dem Ungelösten. 285

Man schlägt in dem Falle dasselbe Verfahren ein, welches in (284) für den in Wasser unlöslichen Rückstand vorgeschrieben ist.

In Betreff der nach (284) c. α . auszuführenden Verkohlung ist es häufig zweckmässig, die bei schwacher Hitze verkohlte Masse mit Wasser auszukochen, die Lösung für sich zu prüfen, den Rückstand auszuwaschen, weiter einzuäschern und die Asche ebenfalls zu untersuchen.

2. Auffindung anorganischer Gifte in Speisen, Leichnamen etc. in gerichtlich-chemischen Fällen *).

§. 222.

Zuweilen wird dem Chemiker die Aufgabe gestellt, eine Speise, den Inhalt eines Magens, eine Leiche etc. auf ein etwa darin enthaltenes Gift 286

*) Vergleiche hierüber: a) Meine Abhandlung über die Stellung des Chemikers bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen etc. Annal. der Chem. und Pharm. 49. 275. und b) Meine und v. Babo's Abhandlung über ein neues, unter allen Umständen sicheres Verfahren zur Ausmittelung und quantitativen Bestimmung des Arsens bei Vergiftungsfällen. Annal. der Chem. und Pharm. 49. 287.

Fresenius, qualitative Analyse.

zu untersuchen, um den Thatbestand einer unfreiwilligen oder absichtlichen Vergiftung festzustellen, — häufiger aber wird die Frage specieller gestellt und er nur aufgefordert, zu entscheiden, ob in der oder jener Substanz ein Metallgift vorhanden sei, — oder auch ganz speciell, ob sie Arsenik, Blausäure oder ein anderes bestimmt genanntes Gift enthalte; sei es nun, dass die Vergiftungserscheinungen zu einer solchen specielleren Frage berechtigen, sei es, dass der Untersuchungsrichter aus anderen Ursachen in der Lage ist oder zu sein glaubt, dieselbe so stellen zu können.

Offenbar ist die Aufgabe um so leichter zu lösen, je specieller die Frage gestellt wird. Aber, auch wenn sie sich nur auf einen bestimmten Stoff, z. B. auf Arsenik, bezieht, der Chemiker handelt am vorsichtigsten, wenn er ein Verfahren einschlägt, das ihm nicht bloss die Auffindung des einen, vielleicht ohne triftige Gründe vermutheten, Giftes gestattet, sondern ihn auch über die Anwesenheit oder Abwesenheit anderer ähnlicher Gifte belehrt, indem eben immer bedacht werden muss, dass das *Corpus delicti* nur einmal vorhanden ist.

Wollte man aber darin zu weit gehen und etwa ein Verfahren aufstellen, welches sich auf alle möglichen Gifte erstreckte, so liesse sich ein solches offenbar am Schreibtische ausarbeiten, die Praxis würde aber nur zu bald lehren, dass die nothwendige Umständlichkeit eines solchen Verfahrens die leichte Ausführbarkeit und die Sicherheit des Erfolges so sehr beeinträchtigte, dass der Nachtheil grösser wäre als der Vortheil.

Auch gestatten in der Regel die begleitenden Umstände wenigstens einen ziemlich sicheren Schluss auf die Gruppe, welcher das Gift angehört haben muss. — Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, stelle ich im Folgenden

1. ein Verfahren auf, welches die Auffindung der kleinsten Mengen von Arsen, welche bei gerichtlichen Untersuchungen in Betracht kommen können, mit grösster Sicherheit verbürgt, eine Gewichtsbestimmung desselben zulässt und dabei die Auffindung aller anderen Metallgifte gestattet;
2. ein Verfahren zur Ermittlung der Blausäure, welches die Substanz weder zur Untersuchung auf Metallgifte noch auf Alkaloide unbrauchbar macht;
3. ein Verfahren zur Ermittlung des Phosphors, welches ebenfalls die Prüfung auf andere Gifte ohne Schwierigkeit zulässt.

Es macht somit dieser Abschnitt nicht Anspruch darauf, eine vollständige Anleitung zu allen möglichen gerichtlich-chemischen Untersuchungen zu geben; was er aber gibt, ist durch eigene Erfahrung erprobt und bewährt. Auch wird das hier Gebotene in den meisten Fällen ausreichen, zumal ich auch unten, als Anhang zu dem Abschnitt, der über die Alkaloide handelt, die besten Methoden angeben werde zu deren Ermittlung in gerichtlichen Fällen.

I. Verfahren zur Ausmittlung des Arsens (mit gleichzeitiger Berücksichtigung aller anderen Metallgifte).

§. 223.

Von allen Metallgiften ist das Arsen das gefährlichste und das am häufigsten — namentlich zur absichtlichen Vergiftung Anderer — angewandte. Unter den Arsenverbindungen aber nimmt die arsenige Säure (der weisse Arsenik) wiederum die erste Stelle ein, weil sie 1. schon in kleiner Gabe tödlich wirkt, 2. sich durch den Geschmack nicht oder nur wenig verräth, und 3. nur zu leicht zu bekommen ist. 287

Da sich nun die arsenige Säure in Wasser wenig und — vermöge ihrer Unbenetzbarkeit — namentlich sehr langsam löst, so ist in der Regel der grössere Theil der verschluckten Quantität im Körper noch in unaufgelöstem Zustande vorhanden; da ferner das kleinste Körnchen so gleich und mittelst eines höchst einfachen Versuches sich erkennen lässt, und da endlich — man mag von in den Knochen etc. normal vorkommendem Arsen denken, was man will — so viel gewiss ist, dass wenigstens niemals arsenige Säure in Körnchen oder Pulver im Körper normal vorkommt, so hat man stets eine besondere Sorgfalt darauf zu richten, arsenige Säure in Substanz aufzufinden, — und in der Regel gelingt dies.

A. Verfahren zur Auffindung ungelöster arseniger Säure.

1. Hat man eine Speise, Ausgebrochenes oder dergleichen zu untersuchen, so mengt man das Ganze, nachdem man es gewogen hat, so weit thunlich gleichförmig, hebt $\frac{1}{3}$ für unvorhergesehene Fälle auf, die anderen $\frac{2}{3}$ aber rührt man in einer Porzellanschale mit destillirtem Wasser an, lässt ein wenig stehen und giesst alsdann die Flüssigkeit sammt den leichteren, suspendirten Theilchen in eine andere Porzellanschale ab. Man wiederholt dies Abschlämmen noch einige Mal und zwar, wenn dies möglich ist, zweckmässig mit Hülfe einer und derselben Flüssigkeit, welche man zu dem Behufe aus der zweiten Porzellanschale wieder in die erste giesst etc. Zuletzt schlämmt man, am besten in einer Glasschale, nochmals mit etwas reinem Wasser ab, entfernt die Flüssigkeit so weit thunlich und beobachtet nun genau, ob man kleine, weisse, harte, sandig anzufühlende, unter dem Glasstabe knirschende Körnchen findet. Ist dies nicht der Fall, so verfährt man nach §. 224 oder §. 225; ist es aber der Fall, so liest man sie, oder einen Theil derselben, sofern dies möglich, mit der Pincette aus oder man reinigt sie, wenn sie sehr klein sind, durch weiteres Abschlämmen in einem Uhrglase, trocknet sie, wägt sie und prüft alsdann ein oder mehrere Körnchen auf ihr Verhalten beim Erhitzen in einem Glasröhrchen, andere auf ihr Verhalten beim Glühen mit einem Kohlenplitterchen (vergl. §. 132. 2 und 11). — Erhält man 288

im ersten Falle ein weisses, aus kleinen glänzenden Octaëdern und Tetraëdern bestehendes Sublimat, im letzten einen glänzenden Arsenspiegel, so ist die Thatsache, dass die der Prüfung unterworfenen Körnchen arsenige Säure sind, mit Zuverlässigkeit bewiesen. — Handelt es sich darum, eine Gewichtsbestimmung des Arsens vorzunehmen, oder will man auch auf andere Metallgifte prüfen, so vereinigt man den Inhalt beider Schalen und verfährt nach §. 224 oder §. 225.

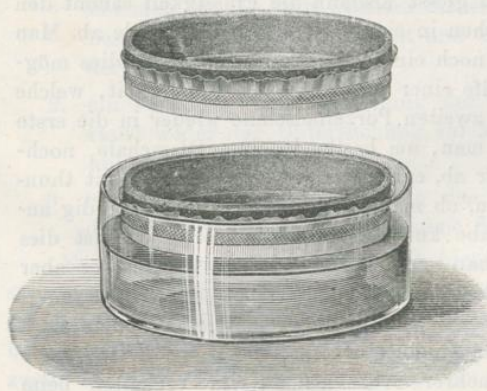
2. Ist der Gegenstand der Untersuchung ein Magen, so entleert man dessen Inhalt in eine Porzellanschale, stülpt denselben um, und untersucht a. die Magenwandungen auf kleine, weisse, harte, sandige Körnchen. Häufig sind die Stellen, an denen sie sitzen, geröthet; oft sitzen sie fest in der Haut. b. Von dem ausgegossenen, gleichförmig gemengten Inhalte behandelt man, nachdem sein Gewicht bestimmt worden, $\frac{2}{3}$ wie in 1 angegeben wurde, das letzte Drittel bewahrt man auf. — Ganz wie mit einem Magen verfährt man auch mit Gedärmen. In anderen Körpertheilen (etwa mit Ausnahme der Rachenhöhle und des Schlundes) kann sich arsenige Säure in Körnchen nicht vorfinden, sofern die Vergiftung durch den Mund geschah. — Haben sich Körnchen der fraglichen Art vorgefunden, so prüft man sie nach 1, — anderenfalls, oder wenn man noch auf andere Metallgifte prüfen will, verfährt man nach §. 224 oder §. 225.

B. *Verfahren zur Auffindung in Wasser löslicher Arsen- und anderer Metall-Verbindungen mittelst der Dialyse*).*

§. 224.

Hat man in A arsenige Säure in Substanz nicht gefunden und geht man in Folge dessen sofort zu dem in §. 225 beschriebenen Verfahren über, wobei die organischen Substanzen durch chloresaures Kali und Salzsäure gänzlich zerstört werden, so verzichtet man darauf, in der in Arbeit genommenen Portion untersuchen zu können, in welchem Verbindungszustande etwa gefundenes Arsen vorhanden ist; man erhält eine Arsensäure enthaltende Lösung, mag nun das Arsen als arsenige oder Arsensäure, als Metall oder Schwefelarsen etc. zugegen gewesen sein. Diesen Uebelstand kann man umgehen, wenn

Fig. 40.



*) Vergl. §. 8.

man zwischen die in A und die in C empfohlene Behandlung einen dialytischen Versuch B einschleibt.

Zur Ausführung desselben bediene man sich des in Fig. 40 abgebildeten Apparates. Der Reif besteht aus Holz oder besser aus Gutta Percha, er hat 2 Zoll Tiefe und 8 bis 10 Zoll Durchmesser. Die Pergamentpapierscheibe, mit welcher er überspannt werden soll, muss im Durchmesser 3 oder 4 Zoll grösser sein als der Reif; sie wird befeuchtet über den Reif gespannt und mittelst Schnur oder eines elastischen Bandes befestigt, sollte aber nicht ganz fest daran 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 auf der unteren nicht 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 (Rückstand und Flüssigkeit von §. 223 A), nachdem man betreffendenfalls $\frac{2}{3}$ des in kleine Stücke zerschnittenen Magens, Darmcanals etc. hinzugefügt und das Ganze 24 Stunden lang bei etwa 32°C . digerirt hat, in denselben, doch so, dass die Flüssigkeit höchstens eine $\frac{1}{2}$ Zoll hohe Schicht bildet, und lässt ihn auf dem in dem grösseren Gefässe enthaltenen Wasser schwimmen, dessen Menge etwa viermal so gross als die der zu dialysirenden Flüssigkeit sein muss. Nach 24 Stunden findet man die Hälfte bis drei Viertel der Krystalloidsubstanzen in dem äusseren Wasser, welches gewöhnlich farblos erscheint. Man concentrirt es durch Abdampfen auf dem Wasserbade, säuert schliesslich den grössten Theil mit Salzsäure an, behandelt mit Schwefelwasserstoff und verfährt überhaupt nach (291 ff.). War eine in Wasser lösliche Arsenverbindung (oder ein anderes lösliches Metallsalz) zugegen, so erhält man das entsprechende Schwefelmetall in schon fast völlig reinem Zustande. Der noch im Dialysator enthaltenen Masse lässt sich dadurch, dass man denselben wiederholt auf neuen Wassermengen schwimmen lässt, schliesslich die ganze Quantität der löslichen Krystalloidsubstanzen entziehen. Ist dies geschehen, so untersucht man den Rückstand auf in Wasser unlösliche Metallverbindungen nach §. 225. — In dem Reste des durch Eindampfen concentrirten Dialysates prüft man schliesslich nach §. 135. 9, ob gefundenes Arsen als arsenige oder als Arsensäure zugegen ist.

C. *Verfahren zur Auffindung des Arsens, in welcher Verbindungsform es sich auch befinden mag, welches zugleich eine Gewichtsbestimmung desselben gestattet und auch die Gegenwart oder Abwesenheit aller anderen Metallgifte erkennen lässt* *).

§. 225.

Hat man durch das in A angegebene Verfahren arsenige Säure in Substanz, oder durch Dialyse eine lösliche Arsenverbindung nicht gefunden, so verdampft man die durch das Schlämmen verdünnte Masse in einer Porzellanschale im Wasserbade bis zur breiigen Consistenz, — hierzu mengt man betreffendenfalls, und sofern dies bei der Dialyse noch nicht geschehen sein sollte, $\frac{2}{3}$ des in Stücke zerschnittenen Magens, Darmcanals etc.

Liegen zur Untersuchung andere Körpertheile vor (Lunge, Leber etc.), so zerschneidet man sie ebenfalls in kleine Stücke und verwendet $\frac{2}{3}$ zur Untersuchung.

Das Verfahren zerfällt in folgende Abtheilungen **):

1. Entfärbung und Auflösung.

Zu den in der Porzellanschale befindlichen Substanzen, deren Menge 290 beispielsweise 4 bis 8 Unzen (120 bis 240 Grm.) betragen mag, fügt man so viel reine Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht, dass ihr Gewicht dem Gewichte der in dem Gemenge enthaltenen trocknen Substanzen etwa gleichkommt oder etwas grösser ist, und ferner so viel Wasser, dass das Ganze die Consistenz eines dünnen Breies bekommt. Die zugesetzte Salzsäure betrage keinesfalls mehr als ein Drittel der im Ganzen vorhandenen Flüssigkeit. Die Schale wird hierauf im Wasserbade erhitzt, und in Zwischenräumen von 5 Minuten so lange unter Umrühren chloresaures Kali in Portionen von etwa einer halben Drachme (2 Grm.) zu der heissen Flüssigkeit gesetzt, bis der Inhalt der Schale hellgelb, völlig homogen und dünnflüssig geworden ist; das verdampfende Wasser ist dabei von Zeit zu Zeit zu ersetzen. — Wenn man den genannten Punkt erreicht hat, so setzt man nochmals eine Portion chloresauren Kalis hinzu und nimmt die Schale alsdann von dem Wasserbade. Nach völligem Erkalten bringt man ihren Inhalt vorsichtig, je nach seiner Menge, auf ein leinenes Seihetuch oder ein weisses Filter, lässt die Flüssigkeit völlig ablaufen

*) Das folgende Verfahren ist im Wesentlichen das, welches ich 1844 in Gemeinschaft mit L. v. Babo ausgearbeitet und veröffentlicht habe, vergl. Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 49, S. 308. Dasselbe habe ich seither in sehr häufigen Fällen angewendet und unter meinen Augen anwenden lassen; es hat sich stets bewährt. — **) Dass zu einer solchen Untersuchung nur Gefässe und Reagentien genommen werden dürfen, von denen man in Folge sorgfältigster Auswahl und Prüfung überzeugt sein kann, dass sie frei von Arsen, wie überhaupt von schweren Metallen und anderen Verunreinigungen sind, versteht sich von selbst.

und erhitzt sie einstweilen, unter Erneuerung des verdunstenden Wassers, auf dem Wasserbade, bis der Geruch nach Chlor ganz oder fast ganz verschwunden ist. Den Rückstand, welchen ich I nennen will, wäscht man mit heissem Wasser gut aus, trocknet denselben und hebt ihn, deutlich bezeichnet, zu weiterer Untersuchung nach (303) auf. Das Waschwasser verdampft man im Wasserbade bis auf 3 bis 4 Unzen (etwa 100 Grm.) und vereinigt diese Flüssigkeit sammt einem darin etwa entstandenen Niederschlage mit dem Hauptfiltrate.

2. Behandlung der Auflösung mit Schwefelwasserstoff (Ab- 291
scheidung vorhandenen Arsens als Arsensulfür, beziehungsweise Ab-
scheidung aller Metalle der fünften und sechsten Gruppe als Schwefel-
metalle).

Die nach 1 erhaltene, dreimal bis viermal so viel als die angewandte Salzsäure betragende Flüssigkeit bringt man in einen Kolben, erhitzt denselben auf dem Wasserbade auf 70° C. und leitet etwa 12 Stunden lang einen langsamen Strom gewaschenen Schwefelwasserstoffgases hindurch, dann lässt man, unter fortgesetztem Einleiten des Gases, erkalten, spült die Gasleitungsröhre mit etwas Ammon ab, vereinigt die erhaltene ammonhaltige Lösung nach dem Ansäuern mit der Hauptflüssigkeit und stellt den dieselbe enthaltenden Kolben, mit Druckpapier leicht bedeckt, so lange an einen sehr mässig warmen (30° C.) Ort, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff fast verschwunden ist. Der auf diese Weise erhaltene Niederschlag wird auf einem nicht zu grossen Filter gesammelt und so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser kein Chlor mehr enthält. — Filtrat und Waschwasser dampft man etwas ein, versetzt sie in einem Kolben von geeigneter Grösse mit Ammon bis zur alkalischen Reaction, dann mit Schwefelammonium, verstopft den fast angefüllten Kolben fest und lässt ihn bis zu weiterer Prüfung nach (307) einstweilen stehen.

3. Reinigung des durch Schwefelwasserstoff erzeugten Nie- 292
derschlages.

Den in 2 erhaltenen Niederschlag, welcher ausser organischen Materien und freiem Schwefel alles etwa vorhandene Arsen als Arsensulfür, wie überhaupt alle vorhandenen Metalle der fünften und sechsten Gruppe als Schwefelmetalle enthalten muss, trocknet man mit dem Filter in einer kleinen, im Wasserbade erhitzten Porzellanschale völlig, fügt tropfenweise reine, namentlich auch chlorfreie, rauchende Salpetersäure hinzu, bis Alles befeuchtet ist, und verdampft alsdann im Wasserbade zur Trockne. Zu dem Rückstande setzt man reines, zuvor erwärmtes Schwefelsäurehydrat bis zu gleichmässiger Befeuchtung, erhitzt alsdann 2 bis 3 Stunden im Wasserbade, zuletzt bei etwas gesteigerter, immer aber nur mässiger Hitze (170° C.) im Luft-, Sand- oder Oelbade, bis die verkohlte Masse eine bröcklige Beschaffenheit annimmt und eine kleine (später wieder zum Ganzen zu setzende) Probe, mit Wasser vermisch, eine nach dem Absitzen

farblose, nicht aber eine bräunliche, Flüssigkeit liefert. Sollte dieser Zustand nicht eintreten, sollte der Rückstand vielmehr eine braune, ölige Flüssigkeit darstellen, so fügt man einige Stückchen reines schwedisches Filtrirpapier zu und setzt alsdann das Erhitzen fort. — Beobachtet man diese Regeln, so wird der beabsichtigte Zweck — Zerstörung der organischen Substanzen, ohne Verlust irgend eines Metalles — stets sicher und befriedigend erreicht. — Den Rückstand erwärmt man mit einer Mischung von 8 Thln. Wasser und 1 Thl. Salzsäure im Wasserbade, filtrirt, wäscht den Rückstand mit heissem destillirtem Wasser, dem man ein wenig Salzsäure zusetzt, vollständig aus und vereinigt die nöthigenfalls durch Abdampfen im Wasserbade concentrirten Waschwasser mit dem Filtrat.

Den ausgewaschenen kohligen Rückstand, welchen ich II nenne, trocknet man und hebt ihn genau bezeichnet bis zu weiterer Untersuchung nach (304) auf.

4. Vorläufige Prüfung auf Arsen und auf andere Metallgifte 293
der fünften und sechsten Gruppe (zweite Fällung mit Schwefelwasserstoff).

Von der in 3 erhaltenen wasserhellen, höchstens etwas gelblichen Flüssigkeit, welche alles etwa vorhandene Arsen als arsenige Säure enthält, auch Zinn, Antimon, Quecksilber, Kupfer, Wismuth und Cadmium enthalten kann, wird zunächst eine kleine Probe mit einer Mischung von kohlensaurem Ammon mit etwas Ammon vorsichtig und allmählich übersättigt, und beobachtet, ob hierbei ein Niederschlag entsteht oder nicht. Nachdem diese Frage entschieden ist, säuert man die Probe mit Salzsäure an, wodurch sich ein durch Ammon etwa entstandener Niederschlag wieder löst, mischt die Probe wieder zu der Hauptflüssigkeit und behandelt dieselbe genau nach der in (291) angegebenen Weise, jedoch ohne zu erwärmen, mit Schwefelwasserstoff. — Es können hierbei drei verschiedene Fälle eintreten, welche genau zu unterscheiden sind.

- a. *Es entsteht durch Schwefelwasserstoff längere Zeit hindurch kein 294
Niederschlag*, aber beim Stehen scheidet sich ein geringer von weisser oder gelblich-weisser Farbe ab. — In dem Falle sind aller Wahrscheinlichkeit nach keine Metalle der fünften und sechsten Gruppe zugegen. — Nichtsdestoweniger behandelt man, um auch die geringsten Spuren von Arsen etc. nicht zu übersehen, den abfiltrirten und ausgewaschenen Niederschlag nach (297).
- b. *Es entsteht ein rein gelber Niederschlag von der Farbe des Arsen- 295
sulfürs.* — Man nimmt ein kleines Theilchen der Flüssigkeit sammt dem darin suspendirten Niederschlage, setzt etwas Ammon zu und schüttelt, ohne zu erwärmen, eine Zeit lang. Löst sich der Niederschlag leicht und — bis auf eine Spur Schwefel — vollständig auf, und ist bei der in (293) vorgenommenen Prüfung einer Probe durch kohlensaures Ammon kein Niederschlag ent-

standen, so ist Arsen und kein anderes Metall zugegen (wenigstens ist von einem anderen Metall, Zinn oder Antimon, keine bemerkenswerthe Menge vorhanden). Man versetzt die Auflösung der kleinen Probe in Ammon mit Salzsäure bis zur sauren Reaction, fügt die so angesäuerte Probe wieder zu der den Hauptniederschlag enthaltenden Flüssigkeit und verfährt alsdann nach (297). — Löst sich dagegen der Niederschlag in Ammon nicht oder nur unvollständig, oder ist bei der Prüfung in (293) durch kohlsaures Ammon ein Niederschlag entstanden, so hat man Grund anzunehmen, dass ein anderes Metall, vielleicht neben Arsen, vorhanden ist. Man setzt zu der Probe im Röhrchen ebenfalls Salzsäure bis zur sauren Reaction, vereinigt diese Probe wieder mit der den Hauptniederschlag enthaltenden Flüssigkeit und verfährt alsdann nach (298).

c. *Es entsteht ein Niederschlag von anderer Farbe.* — Man muss 296
alsdann annehmen, dass andere Metalle, vielleicht neben Arsen, vorhanden sind. Man verfährt nach (298).

5. Behandlung des reinen Schwefelwasserstoffniederschlages, 297
wenn man nach (295) Grund hat, darin nur Arsen anzunehmen. — Gewichtsbestimmung des Arsens.

Sobald die nach (293) gefällte Flüssigkeit den Geruch nach Schwefelwasserstoff fast verloren hat, filtrirt man den gelben Niederschlag auf einem kleinen Filter ab, wäscht ihn vollständig aus, übergiesst ihn noch feucht auf dem Filter mit Ammonflüssigkeit, wäscht das Filter (auf dem in diesem Falle ausser etwas Schwefel nichts Ungelöstes geblieben sein kann) mit verdünntem Ammon vollständig aus, verdampft die ammoniakalische Flüssigkeit in einem kleinen, genau gewogenen Porzellanschälchen im Wasserbade, trocknet den Rückstand bei 100°C., bis er nicht mehr an Gewicht abnimmt, und wägt ihn. Zeigt es sich nach der Reduction, dass der Rückstand aus vollkommen reinem Schwefelarsen bestand, so wird für je einen Theil desselben 0,8049 arsenige Säure, oder 0,6098 Arsen in Rechnung gebracht. Mit dem Rückstand im Schälchen verfährt man sodann nach (300).

6. Behandlung des reinen Schwefelwasserstoffniederschlages, 298
wenn man nach (295) oder nach (296) Grund hat, darin ein anderes Metall — vielleicht neben Arsen — zu vermuthen. Trennung der Metalle von einander. — Gewichtsbestimmung des Arsens.

Liegen Gründe vor, in der nach (293) gefällten Flüssigkeit andere Metalle, vielleicht neben Arsen, zu vermuthen, so filtrirt man, sobald die Fällung mit Schwefelwasserstoff vollständig beendet und der Geruch nach Schwefelwasserstoff ziemlich verschwunden ist, den Niederschlag auf einem kleinen Filter ab, wäscht ihn vollständig aus, durchbohrt die Spitze

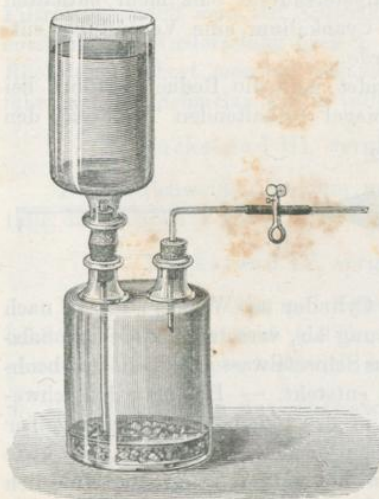
des Filters, spritzt den Niederschlag mit möglichst wenig Wasser vollständig in ein untergestelltes Kölbchen ab, fügt zu der Flüssigkeit, in welcher er suspendirt ist, erst Ammon, dann etwas gelbliches Schwefelammonium, lässt einige Zeit in gelinder Wärme digeriren und filtrirt alsdann, sofern ein unlöslicher Niederschlag geblieben ist, diesen ab. Der *Niederschlag*, den ich III nennen will, wird ausgewaschen, mit Wasser vom durchbohrten Filter abgespritzt und wohl bezeichnet zur weiteren Untersuchung nach (305) aufbewahrt. — Das Filtrat dagegen verdampft man sammt den Waschwassern in einer kleinen Porzellanschale zur Trockne. Den Rückstand behandelt man mit etwas reiner und chlorfreier rauchender Salpetersäure, verdampft diese ziemlich vollständig und fügt dann, wie dies C. Meyer zuerst empfohlen hat, in kleinen Portionen eine Lösung von reinem kohlensaurem Natron zu, bis dieses vorherrscht. Nun mischt man noch ein Gemenge von 1 Thl. kohlensaurem und 2 Thln. salpetersaurem Natron in genügender, aber auch nicht zu grosser Menge zu, verdampft zur Trockne und erhitzt den Rückstand sehr allmählich bis zum Schmelzen. Nach dem Erkalten zieht man mit kaltem Wasser aus. Bleibt ein Rückstand, so filtrirt man denselben, ich will ihn IV 299 nennen, ab, wäscht ihn mit einer Mischung von gleichen Theilen Weingeist und Wasser aus und hebt ihn zur weiteren Untersuchung nach (306) auf. Die Lösung, worin alles Arsen als arsensaures Natron enthalten sein muss, mischt man mit der durch Abdampfen des Waschwassers erhaltenen alkoholfreien Flüssigkeit, säuert mit reiner verdünnter Schwefelsäure allmählich und vorsichtig stark an, verdampft in einer kleinen Porzellanschale, prüft die stark eingeeengte Flüssigkeit durch weiteren Zusatz von Schwefelsäure, ob die Menge der letzteren hingereicht hat, alle Salpetersäure und salpetrige Säure auszutreiben, und erhitzt zuletzt vorsichtig, bis schwere Dämpfe von Schwefelsäurehydrat zu entweichen beginnen. — Man fügt alsdann nach dem Erkalten Wasser zu, bringt die Lösung in einen kleinen Kolben und leitet, während man denselben auf 70°C. erhitzt, mindestens 6 Stunden lang einen langsamen Strom gewaschenen Schwefelwasserstoffgases ein, zuletzt lässt man unter fortwährendem Einleiten erkalten. Ist Arsen zugegen, so entsteht ein gelber Niederschlag. Man filtrirt ihn, sobald er sich vollständig abgesetzt und die Flüssigkeit ihren Geruch nach Schwefelwasserstoff fast verloren hat, ab, wäscht ihn aus, trocknet ihn, befreit ihn durch Behandlung mit reinem Schwefelkohlenstoff von dem dem Arsensulfür beigemengten Schwefel, löst ihn in Ammon und verföhrt mit der Lösung zur Gewichtsbestimmung des Arsens nach (297).

7. Reduction des Schwefelarsens.

Auf die Darstellung des metallischen Arsens aus dem Schwefelarsen, 300 welche den Schlussstein des Beweises von der Anwesenheit des Arsens liefern soll, muss die grösste Sorgfalt verwendet werden. — Man bedient sich hierzu am sichersten und besten der in §. 132. 12 (S. 180) empfoh-

lenen Methode, d. h. man schmelzt die mit Cyankalium und Soda gemengte Arsenverbindung im langsamen Kohlensäurestrom. Dieses Verfahren ist gerade deshalb für gerichtliche Fälle so geeignet, weil es neben

Fig. 41.



dem Vorzug grosser Genauigkeit sichere Gewähr gegen jede Verwechslung des Arsens mit einem anderen Körper (namentlich Antimon) bietet. Man achte sorgfältig darauf, dass der ganze Apparat mit Kohlensäure gefüllt ist und dass der Gasstrom die richtige Stärke hat, bevor man erhitzt. Statt des auf Seite 180 abgebildeten Kohlensäureentwicklungsapparates kann auch der etwas einfachere, welchen Fig. 41 darstellt, gebraucht werden. Das obere Gefäss bedeckt man zweckmässig mit einer Glas- oder Porzellanschale; der Quetschhahn ist mit einer Stellschraube versehen; als Stopfen verwendet man am besten solche von Kautschuk. — Entwicklungsapparate, welche ein Reguliren des Koh-

lensäurestromes nicht gestatten, sollte man für den vorliegenden wichtigen Versuch nicht verwenden.

Zur Reduction kann man geradezu das erhaltene Schwefelarsen verwenden. Man nimmt aber wo möglich nicht die ganze Menge des in dem Schälchen enthaltenen, durch Abdampfen der ammoniakalischen Lösung gewonnenen Rückstandes, sondern nur einen Theil desselben, um die Reduction nöthigenfalls mehrmals wiederholen zu können. — Ist der Rückstand so gering, dass man Theilchen desselben nicht wohl herausnehmen kann, so löst man ihn in einigen Tropfen Ammon, fügt ein paar Körnchen kohlensaures Natron zu, verdampft unter Umrühren im Wasserbade zur Trockne und verwendet zur Reduction Theilchen dieser Masse.

Otto*) empfiehlt, nicht das Schwefelarsen, sondern die daraus zu 301 erhaltende Arsensäure der Reduction mit Cyankalium zu unterwerfen. Man dampft, nach ihm, über dem in dem Schälchen befindlichen Schwefelarsen concentrirte Salpetersäure ab, wenn nöthig wiederholt, entfernt jede Spur von Salpetersäure durch wiederholtes Befeuchten des Rückstandes mit Wasser und Eintrocknen, weicht dann den Rückstand mit einigen Tropfen Wasser auf, gibt zerriebenes kohlensaures Natron hinzu, so dass eine alkalische Masse entsteht, und trocknet diese im Schälchen, unter öfterem Umrühren, vollständig aus, indem man Sorge trägt, sie in

*) Anleitung zur Ausmittlung der Gifte von Dr. Fr. Jul. Otto. S. 36.

die Mitte des Schälchens auf einen möglichst kleinen Raum zu bringen. Diese Masse ist dann trefflich zur Reduction geeignet. — Ich kann diesen Ausspruch Otto's vollkommen bestätigen, doch will ich nochmals nachdrücklich darauf aufmerksam machen, dass der Rückstand schlechterdings keine Spur von Salpetersäure oder salpetersaurem Salz mehr enthalten darf, widrigenfalls beim Glühen mit Cyankalium eine Verpuffung entstehen und der Versuch misslingen würde.

Nach beendigter Operation schneidet man die Reductionsröhre bei 302 c ab, hebt den vorderen, den Arsenspiegel enthaltenden Theil auf, den

Fig. 42.



hinteren aber übergießt man in einem Cylinder mit Wasser, filtrirt nach dem Aufweichen der Salzmasse die Lösung ab, versetzt letztere mit Salzsäure, bis sie sauer ist, leitet noch etwas Schwefelwasserstoff ein und beobachtet, ob hierdurch ein Niederschlag entsteht. — Hat man das Schwefelarsen als solches reducirt, so wird in der Regel ein geringer gelber Niederschlag entstehen; wären Antimonspuren zugegen gewesen, so würde der Niederschlag orangefarben und in kohlensaurem Ammon unlöslich sein. — Nachdem alle löslichen Salze der geschmolzenen Masse ausgezogen sind, untersucht man den vielleicht gebliebenen metallischen Rückstand auf Zinn- und Antimon-Spuren (denn nur Spuren dieser beiden Metalle können sich, wenn man das angegebene Verfahren genau befolgt hat, hier vorfinden). Sollten dieselben irgend erheblich sein, so müsste in Betreff der Gewichtsbestimmung des Arsens eine entsprechende Correction vorgenommen werden.

8. Untersuchung der aufbewahrten Rückstände auf anderweitige Metalle der fünften und sechsten Gruppe.

a. Rückstand I, vergl. (290).

303

Derselbe kann namentlich Chlorsilber und schwefelsaures Bleioxyd, möglichenfalls auch Zinnoxid enthalten.

Man äschert denselben in einer Porzellanschale ein, verbrennt die Kohle mit Hülfe von etwas salpetersaurem Ammon, zieht den Rückstand mit Wasser aus, trocknet den unlöslichen Theil und schmelzt ihn mit Cyankalium in einem Porzellantiegel. Nach dem Erkalten erschöpft man die Masse mit Wasser, erwärmt den Rückstand mit Salpetersäure und verfährt überhaupt nach §. 181.

b. Rückstand II, vergl. (292).

304

Der bei der Reinigung des rohen Schwefelwasserstoffniederschlags mit Salpetersäure und Schwefelsäure erhaltene kohlige Rückstand, welcher

namentlich Blei, Quecksilber und Zinn, aber auch Wismuth und Antimon enthalten kann, wird mit Königswasser andauernd erhitzt. Nach dem Abfiltriren wäscht man den Rückstand mit Wasser aus, dem man anfangs etwas Salzsäure zugefügt hat. — Das durch die Waschwasser verdünnte Filtrat behandelt man mit Schwefelwasserstoff und untersucht einen etwa entstehenden Niederschlag nach §. 191; den in Königswasser unlöslichen Rückstand äschert man ein, schmelzt die Asche mit Cyankalium und verföhrt mit der Schmelze wie in (303).

c. Rückstand III, vergl. (298).

305

Der in Schwefelammonium unlösliche Niederschlag ist auf die Metalle der Gruppe V nach §. 193 zu prüfen.

d. Rückstand IV, vergl. (299).

306

Derselbe kann Zinn und Antimon, auch wohl Kupfer enthalten. Man behandelt denselben nach (123). Wenn er schwarz (kupferoxydhaltig) gewesen sein sollte, so behandelt man die reducirten Metalle nach §. 181.

9. Untersuchung des aufbewahrten Filtrates auf Metalle der vierten und dritten Gruppe, namentlich auf Zink, Chrom und Thallium *).

a. Die in (291) vom Schwefelwasserstoffniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit ist oben bereits mit Schwefelammonium versetzt worden. 307

Hierdurch wird in der Regel ein Niederschlag entstanden sein, welcher aus Schwefeleisen und phosphorsaurem Kalk besteht, aber auch Schwefelzink, Schwefelthallium und Chromoxydhydrat enthalten kann. Man filtrirt denselben ab, wäscht ihn mit schwefelammoniumhaltigem Wasser aus, löst ihn durch Erwärmen mit Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure auf, verdampft das Filtrat unter Zusatz von Schwefelsäure in einer Retorte bis zur beginnenden teigigen Consistenz und prüft das Destillat mit Jodkalium, Platinchlorid und schliesslich spectralanalytisch auf Thallium (§. 113. b.), von dem ein Theil mit dem Chlorwasserstoff entwichen sein kann. Den Rückstand in der Retorte behandelt man mit Wasser, filtrirt, setzt kohlensaures Natron zu bis alkalisch, dann Cyankaliumlösung (welche frei von Schwefelkalium sein muss) im Ueberschuss. Man erhitzt eine Zeit lang, filtrirt, hebt den im Filter gebliebenen Niederschlag α auf und versetzt das Filtrat mit Schwefelammonium, um etwaiges Thallium als Schwefelthallium auszufällen und es dann spectralanalytisch zu prüfen. Das Filtrat sammt dem Niederschlag α dampft man im Freien oder unter einem guten Dunstabzug mit überschüssiger Schwefelsäure ein, bis ein

*) Ueber die giftigen Eigenschaften des Thalliums vergl. Lamy, Journ. für prakt. Chem. 91. 366.

Theil des Schwefelsäurehydrates entwichen, verdünnt, filtrirt, fällt mit Ammon und Schwefelammonium und prüft einen entstehenden Niederschlag auf Zink und Chromoxyd nach (156 ff.)

- b. Die in (307) von dem Schwefelammoniumniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit kann noch einen Theil, möglichenfalls auch alles anwesende Chrom enthalten, weil das Chromoxyd aus einer organische Materien enthaltenden Lösung durch Ammon und Schwefelammonium nicht vollständig gefällt wird. Um es nachzuweisen, ist die Flüssigkeit zur Trockne zu verdampfen, der Rückstand zu glühen, der feuerbeständige Theil desselben mit 3 Thln. chloresau- 308 rem Kali und 1 Thle. kohlensaurem Natron zu mengen und vorsichtig in einen mässig glühenden Tiegel einzutragen. Kocht man die erkaltete Masse mit Wasser, so erscheint, bei Anwesenheit von Chrom, die Flüssigkeit gelb von chromsaurem Alkali. In Betreff weiterer Nachweisung vergl. §. 138.

II. Verfahren zur Ausmittlung der Blausäure.

§. 226.

Hat eine wirkliche oder muthmaassliche Vergiftung mit Blausäure 309 stattgefunden, und soll diese aus Speisen oder dem Inhalte eines Magens abgeschieden und nachgewiesen werden, so ist es vor Allem nöthig, rasch zu handeln, da die Blausäure als ein leicht zersetzbarer Körper sich sonst zerlegen kann. Die Zersetzung erfolgt übrigens doch nicht so gar schnell, und namentlich dauert es längere Zeit, bis sich alle Blausäure zer- setzt hat *).

Wengleich sich nun die Blausäure schon mit ziemlicher Gewissheit, selbst bei kleinen Mengen, durch den Geruch erkennen lässt, so kann dies doch niemals als hinlänglicher Beweis ihrer Anwesenheit gelten. Man muss sie vielmehr stets abscheiden und in bekannte Verbindungen überführen, um den Beweis vollständig zu liefern.

Die im Folgenden angegebene Methode beruht auf der Destillation der angesäuerten Masse und der Nachweisung der Blausäure im Destillate. — Da nun die nicht giftigen Salze, Ferro- oder Ferridcyankalium, dieser Operation unterworfen, ebenfalls ein blausäurehaltiges Destillat liefern, so muss man — wie Otto treffend bemerkt — zunächst prüfen, ob nicht etwa eines dieser Salze zugegen ist. — Man rührt zu dem Ende eine

*) So gelang es mir, aus dem Magen eines Mannes, der sich bei heisser Sommerwitterung mit Blausäure vergiftet hatte, und dessen Eingeweide mir erst nach 36 Stunden zur Untersuchung übergeben wurden, noch eine beträchtliche Menge Blausäure abzuscheiden; — ebenso liess sich in dem mit dem Blute vereinigten Mageninhalt eines Hundes, welcher mit einer ganz geringen Menge officineller Blausäure vergiftet worden war, dieselbe noch nachweisen, nachdem derselbe 24 Stunden bei heisser Sommerwitterung gelegen hatte.

kleine Portion der zu untersuchenden Masse mit Wasser an, filtrirt, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und prüft eine Probe desselben mit Eisenchlorid, eine zweite mit schwefelsaurem Eisenoxydul. Entsteht weder in der einen noch in der anderen ein blauer Niederschlag oder eine blaue Färbung, so sind lösliche Ferro- oder Ferridcyanverbindungen nicht zugegen, und man kann mit voller Beruhigung den folgenden Weg einschlagen.

Man prüft zunächst die Reaction der zu untersuchenden, nöthigenfalls mit Wasser angerührten Masse, fügt, falls sie nicht schon stark sauer ist, so viel Weinsteinsäurelösung zu, bis Lackmus stark geröthet wird, bringt das Ganze in eine Retorte, befestigt dieselbe so, dass ihr Bauch in einem eisernen oder kupfernen Kessel sich befindet, ohne den Boden zu berühren, welchen man übrigens der Vorsicht halber mit einem Tuche bedeckt, füllt den Kessel mit einer Chlorcalciumlösung und erhitzt diese, so dass der Inhalt der Retorte, deren Hals man aufwärts richtet, in ein gelindes Sieden kommt. Die übergehenden Dämpfe leitet man mit Hilfe einer gut eingepassten, in ganz stumpfem Winkel gebogenen Röhre durch einen Liebig'schen Kühlapparat und fängt das Destillat in einem kleinen tarirten Kölbchen auf. Sobald etwa ein Loth überdestillirt ist, nimmt man das erste Kölbchen weg und ersetzt es durch einen ebenfalls tarirten etwas grösseren Kolben.

Man wägt nun das erste Destillat und prüft dasselbe wie folgt:

- a. Ein Viertel versetzt man mit etwas Kali- oder Natronlauge, bis die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt, fügt eine kleine Menge Eisenvitriollösung, der man ein wenig Eisenchlorid zugemischt hat, hinzu, digerirt einige Minuten in sehr gelinder Wärme und übersättigt endlich mit Salzsäure. Entsteht ein blauer Niederschlag, so ist relativ viel, entsteht eine blaugrüne Lösung, aus der sich bei längerem Stehen blaue Flöckchen abscheiden, so ist relativ wenig Blausäure in dem Destillate. 311
- b. Ein Viertel behandelt man nach §. 155. 7, um die Blausäure in die Form von Schwefelethaneisen überzuführen. — Da aber das Destillat leicht Essigsäure enthalten kann, so versäume man nicht, zuletzt noch etwas mehr Salzsäure zuzufügen, um dem schädlichen Einfluss des essigsauren Ammons zu begegnen. 312
- c. Hat man durch die Versuche a und b die Gegenwart der Blausäure erwiesen, und soll nun auch deren Menge annäherungsweise bestimmt werden, so destillirt man zunächst weiter, so lange noch eine blausäurehaltige Flüssigkeit übergeht, vereinigt die Hälfte des Inhalts der zweiten Vorlage mit der noch vorhandenen Hälfte des erst übergegangenen Destillats, versetzt die Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd, sodann mit Ammon bis zum Vorwalten, endlich mit Salpetersäure bis zur stark sauren Reaction, lässt 313

den entstandenen Niederschlag sich setzen, filtrirt ihn auf einem bei 100°C. getrockneten, gewogenen Filter ab, wäscht ihn aus, trocknet ihn aufs Vollständigste bei 100°C. und wägt ihn. — Man glüht ihn hierauf in einem Porzellantiegelchen, zur Zerstörung des Cyansilbers, schmelzt den Rückstand mit kohlensaurem Natronkali (zur Zersetzung etwa beigemengten Chlorsilbers), kocht die Masse mit Wasser, filtrirt, fällt das Filtrat, nach Ansäuerung mit Salpetersäure, durch salpetersaures Silberoxyd, bestimmt das Gewicht des etwa niedergefallenen Chlorsilbers und zieht es von dem Gesamtgewicht des Chlor- und Cyansilbers ab. Aus der Differenz ergibt sich alsdann die Menge des letzteren; multiplicirt man das Cyansilber mit 0,2017, so findet man die Menge der ihm entsprechenden wasserfreien Blausäure, und multiplicirt man diese wiederum mit 2 (es wurde ja nur $\frac{1}{2}$ zur Bestimmung verwendet), so erfährt man die Quantität der im Ganzen vorhanden gewesenen Blausäure. — Anstatt den geschmolzenen Silberniederschlag durch kohlensaures Natronkali in Schmelzhitze zu zersetzen, kann man denselben auch unter Zusatz verdünnter Schwefelsäure mit Zink reduciren und in dem Filtrate das Chlor bestimmen.

Statt dieser indirecten Verfahrungsweisen kann man auch folgende directe Methode wählen: Man bringt die zur Quantitätsbestimmung der Blausäure bestimmte Hälfte des Destillates mit gepulvertem Borax in eine Retorte, destillirt bis auf einen kleinen Rest ab und bestimmt im Destillat die Blausäure als Cyansilber. Chlorwasserstoffsäure kann in diesem Destillate nicht mehr enthalten sein, da dieselbe durch das Natron des Boraxes zurückgehalten worden ist (Wackenroder). 314

III. Verfahren zur Ausmittlung des Phosphors.

§. 227.

Seitdem der Phosphorbrei zur Vertilgung der Mäuse etc. in Gebrauch gekommen, auch die giftige Wirkung der Zündmasse der Streichhölzchen genugsam bekannt geworden ist, hat es an Versuchen nicht gefehlt, den Phosphor zum Giftmorde zu verwenden. Es wird daher dem Chemiker zuweilen die Aufgabe gestellt, Phosphor im Mageninhalt oder in Speisen nachzuweisen. Dass hierbei sein ganzes Augenmerk darauf gerichtet sein muss, den Phosphor in freiem Zustande abzuscheiden oder solche Reactionen hervorzurufen, welche auf die Anwesenheit freien Phosphors schliessen lassen, liegt nahe, da ja das Auffinden von Phosphor in Form phosphorsaurer Salze ohne alle Bedeutung sein würde, insofern solche in Thier- und Pflanzen-Organismen stets vorkommen. 315

A. Auffindung unoxydirten Phosphors.

1. Man prüfe vor Allem, ob die zu untersuchende Substanz einen Gehalt 316 an unoxydirtem Phosphor nicht schon durch ihren Geruch oder ihr Leuchten im Dunkeln verräth, wobei man nicht versäumen muss, den in der Masse eingeschlossenen Phosphor durch Reiben, Umrühren oder Schütteln mit der Luft in vermehrte Berührung zu bringen.
2. Man bringe, nach J. Scherer's Vorschlag *), etwas der Substanz in 317 ein Kölbchen, befestige am lose aufzusteckenden Kork ein mit neutraler Lösung von salpetersaurem Silberoxyd befeuchtetes Streifchen von Filtrirpapier und erwärme auf 30° bis 40°C. Schwärzt sich das Papier auch nach längerer Zeit nicht, so ist unoxydirt Phosphor nicht zugegen, es ist daher nicht oder kaum erforderlich die Methoden 3 und 4 anzuwenden, man kann zu B. (324) übergehen. Schwärzt sich dagegen das Papierstreifchen, so liegt darin noch kein sicherer Beweis für die Anwesenheit des Phosphors, da auch Schwefelwasserstoff (durch ein mit Bleilösung oder mit Antimonchlorür befeuchtetes Papierstreifchen nachweisbar), Ameisensäure, Fäulnisstoffe etc. Schwärzung bewirken können. Man verfähre daher mit der Hauptmasse nach 3 und 4.
3. Da das Leuchten des Phosphors immer einer der schlagendsten Be- 318 weise für dessen Anwesenheit im unoxydirten Zustande ist und bleibt, so verwende man eine grössere Probe der Substanz zur Prüfung nach der folgenden, von E. Mitscherlich **) empfohlenen, vortrefflichen und bewährten Methode.

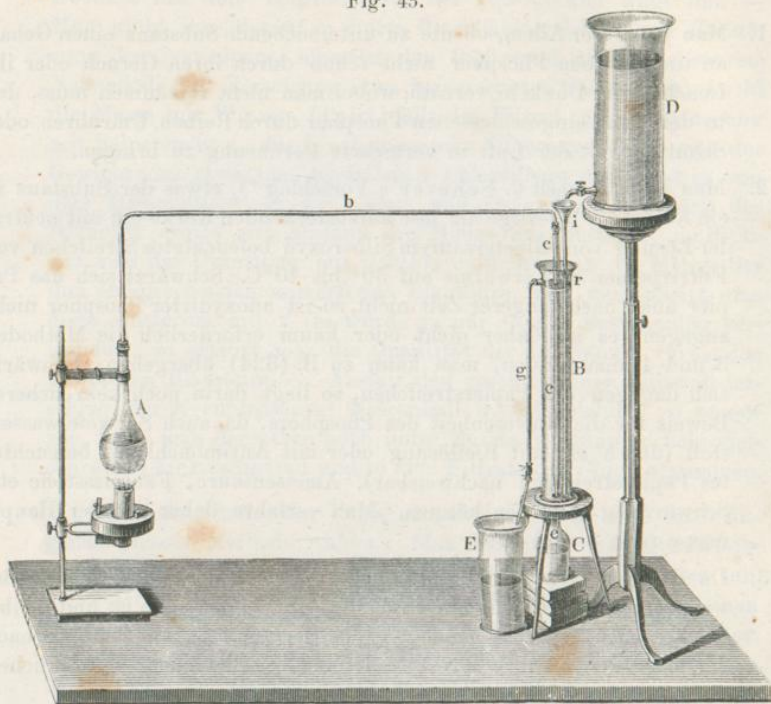
Man versetzt die zu prüfende Substanz mit Wasser und etwas Schwefelsäure und unterwirft sie in dem Kolben *A* (Fig. 43 a. f. S.) der Destillation. Mit dem Kolben bringt man ein Entbindungsrohr *b* in Verbindung und dieses mit einem gläsernen Kühlrohre *ccc*, welches durch den Boden des Cylinders *B*, worin es mit einem Kork befestigt ist, hindurchgeht und in ein Gefäss *C* mündet. Aus dem Gefässe *D* lässt man durch einen Hahn kaltes Wasser in den Trichter *i* fliessen, dessen unteres offenes Ende auf dem Boden des Gefässes *B* ruht; das erwärmte Kühlwasser fliesst durch *g* ab ***).

Enthält nun die in *A* befindliche Substanz Phosphor, so bemerkt man im Dunkeln da, wo die Wasserdämpfe oben bei *r* in den abgekühlten Theil des Kühlrohrs einströmen, das deutlichste Leuchten, gewöhnlich einen leuchtenden Ring. Man kann, wenn man fünf Unzen einer

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 112. 214. — **) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 66, S. 238. — ***) Selbstverständlich kann man statt des von Mitscherlich empfohlenen Kühlapparats auch einen gläsernen Liebig'schen (S. 17) anwenden.

Masse zur Destillation verwendet, die nur $\frac{1}{40}$ Gran Phosphor, also nur $\frac{1}{100000}$ des Ganzen, enthält, über drei Unzen abdestilliren, was über eine

Fig. 43.



halbe Stunde dauert, ohne dass das Leuchten aufhört; selbst als Mitscherlich den Versuch nach einer halben Stunde unterbrach, den Kolben offen 14 Tage hinstellte und dann die Destillation fortsetzte, trat das Leuchten wieder ungeschwächt ein.

Enthält die Flüssigkeit Substanzen, welche das Leuchten des Phosphors überhaupt verhindern, wie Aether, Alkohol oder Terpentinöl, so findet, so lange diese noch übergehen, kein Leuchten Statt. Da Aether und Alkohol jedoch sehr bald abdestillirt sind, so tritt auch das Leuchten sehr rasch ein. Terpentinöl verhindert das Leuchten dauernd.

Am Boden der Flasche, in welche das Destillat abfließt, findet man 319 — wenn irgend erhebliche Phosphormengen zugegen sind — Phosphorkügelchen. Fünf Unzen einer Masse, welche $\frac{1}{3}$ Gran Phosphor enthielt, gaben Mitscherlich so viel Phosphorkügelchen, dass der zehnte Theil hingereicht hätte, sie als Phosphor zu erkennen. Bei forensischen Analysen würde man sie zunächst mit Alkohol abwaschen, dann wägen. Ein Theilchen kann alsdann näher geprüft werden, ob es auch sicher Phosphor ist; der Rest wird sammt einem Theile der Flüssigkeit, welche das

Leuchten bei der Destillation zeigt, dem auszustellenden Gutachten beigefügt.

Der Versuch ist in einem ganz dunkeln Raume, am besten Abends, auszuführen. Führt man ihn bei Tage aus, so Sorge man, dass in den alsdann durch Schliessen und Verhängen der Fenster und Läden zu verdunkelnden Raum nirgends Licht einfalle, da sonst an den Glaswandungen und in den bewegten Flüssigkeiten Lichtreflexe eintreten, welche zu Täuschungen führen könnten. Zweckmässig ist es, die Entwicklungsröhre bei *b* durch die Oeffnung eines Schirms gehen zu lassen, auf dass auch durch die Weingeist- oder Gaslampe keine täuschenden Reflexe entstehen können. Alle diese Vorsichtsmaassregeln sind natürlich nur nöthig, wenn es sich um die Nachweisung der allerkleinsten Spuren handelt.

Der Destillationsrückstand ist alsdann nach (324) auf phosphorige Säure zu untersuchen; auch das Destillat kann in dieser Weise weiter geprüft werden, um darin die Anwesenheit von Phosphor zu bestätigen, oder durch Oxydation von Phosphordämpfen entstandene phosphorige Säure nachzuweisen.

4. Eine andere Probe der zu Gebote stehenden Masse bringe man nach 320 von Neubauer und mir angestellten Versuchen *), nöthigenfalls unter Zufügen von Wasser, in einen Glaskolben mit doppelt durchbohrtem Stopfen, füge verdünnte Schwefelsäure hinzu bis zur sauren Reaction, leite durch eine bis fast auf den Boden reichende Glasröhre gewaschenes kohlen-saures Gas **) in langsamem Strome ein und lasse das aus dem oben abführenden zweiten Glasrohre entweichende durch eine oder zwei Uförmige Röhren streichen, welche eine neutrale Lösung von salpetersaurem Silberoxyd enthalten. Den Kolben erwärme man, nachdem er mit Kohlensäure erfüllt ist, auf dem Wasserbade. Der Versuch ist einige Stunden lang fortzusetzen. Ist freier Phosphor zugegen, so verdampft er in dem Kohlensäurestrom unoxydirt, gelangt in die Silberlösung, und bewirkt dort die Bildung von unlöslichem, schwarzem Phosphorsilber einerseits, die von Phosphorsäure andererseits. Da ein Niederschlag auch bei Abwesenheit von Phosphor (durch flüchtige reducirende Stoffe oder Schwefelwasserstoff) entstehen kann, so gibt das blosses Auftreten eines solchen keinen Beweis ab, während das Nichtauftreten auf die Abwesenheit unoxydirten Phosphors mit Sicherheit schliessen lässt.

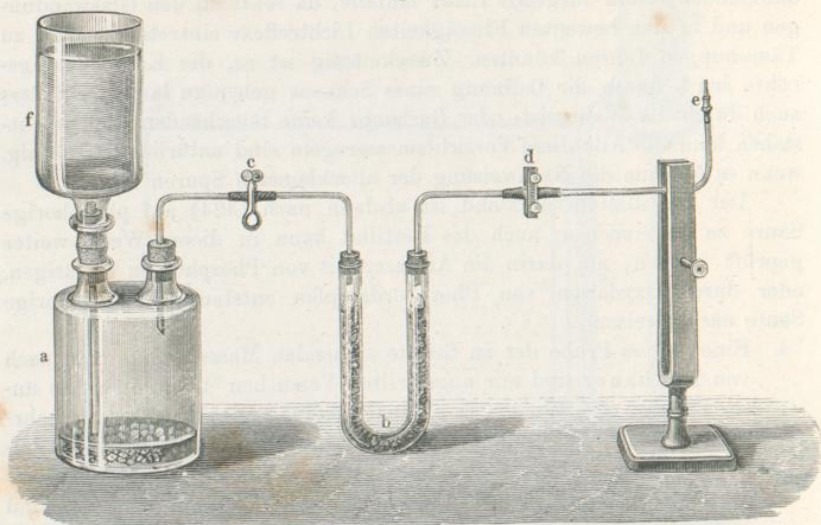
Einen etwa entstandenen Niederschlag filtrire man durch ein mit 321 verdünnter Salpetersäure und Wasser wohl ausgewaschenes Filter und wasche ihn mit Wasser aus. Zur Nachweisung darin enthaltenen Phosphorsilbers dient die von Blondlot verbesserte Methode von Dusart ***). Statt des am angeführten Orte abgebildeten Apparates,

*) Zeitschrift für analyt. Chem. I. S. 336. — **) Als Entwicklungsf flasche dient zweckmässig die Seite 180 oder Seite 363 abgebildete. — ***) Zeitschrift für analyt. Chem. I. 129.

haben wir uns des in Fig. 44 dargestellten bedient, den Jeder sich leicht beschaffen kann.

a ist die Wasserstoffentwickelungsflasche, *b* enthält mit concentrirter Kalilauge befeuchtete Bimssteinstücke, *c* ist ein gewöhnlicher, *d*

Fig. 44.



ein Schraubenquetschhahn, *e* eine Platinspitze, welche mit darum zu bindender befeuchteter Baumwolle abgekühlt wird. Die Platinspitze ist absolut nothwendig, weil man ohne solche keine farblose, sondern eine durch das Natron des Glases gelbe Wasserstoffflamme erhält.

Zunächst muss geprüft werden, ob Zink und Schwefelsäure ein von Phosphorwasserstoff freies Gas liefern. Es geschieht dies, indem man nach kurzer Entwicklung *c* schliesst, bis die Flüssigkeit aus *a* nach *f* gestiegen. Man schraubt *d* fest zu, öffnet *c* und regulirt *d* durch Aufschrauben, so dass man eine passende Flamme erhält. Ist dieselbe, an einem etwas dunkeln Ort betrachtet, farblos, zeigt sich keine Spur eines grünen Kegels in der Mitte der Flamme und keine smaragdgrüne Färbung, wenn man die Flamme in ähnlicher Art wie bei dem Marsh'schen Versuch gegen Porzellan strömen lässt, so ist das Wasserstoffgas rein. Man wiederholt den Versuch zweckmässig noch einmal, spült dann den zu prüfenden Niederschlag mit Wasser in *f*, sorgt, dass er vollständig nach *a* gelangt und stellt dann den Versuch in angegebener Art wiederum an. Enthält der Niederschlag auch nur ein Minimum Phosphorsilber, so wird jetzt der grüne innere Flammenkegel und die smaragdgrüne Färbung deutlich zu bemerken sein.

Die von dem Silberniederschlage abfiltrirte Lösung befreit man 322 durch Salzsäure vom Silberüberschuss, filtrirt durch ein mit Säure und Wasser gut ausgewaschenes Filter, verjagt die freie Salzsäure durch Abdampfen im Wasserbade, nimmt den Rückstand mit etwas Salpetersäure auf und prüft schliesslich mit einer Auflösung von molybdänsaurem Ammon in Salpetersäure oder mit einer Mischung von schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und Ammon auf Phosphorsäure.

Wir haben auf diese Weise den Phosphor eines gewöhnlichen Zündhölzchens, nachdem solches mit einer grossen Menge faulen Blutes zusammengebracht war, aufs allerdeutlichste und auch bei Gegenwart solcher Substanzen nachgewiesen, welche das Leuchten des Phosphors bei der Mitscherlich'schen Methode verhindern.

5. Ist soviel Phosphor zugegen, dass von einer Gewichtsbestimmung 323 desselben die Rede sein kann, so wendet man, um letztere auszuführen, das von Scherer modificirte Mitscherlich'sche Verfahren an, d. h. man destillirt die mit Schwefelsäure angesäuerte Masse in einer Kohlensäure-Atmosphäre. Ich rathe zu dem Ende, den Kochkolben mit einem doppelt durchbohrten Stopfen zu versehen und reines kohlen-saures Gas hindurchzuleiten bis der Apparat gefüllt ist, dann aber den Kohlensäurestrom abzuschliessen. Als Vorlage dient eine Kochflasche mit doppelt durchbohrtem Stopfen. Die eine Oeffnung nimmt das Ende des Kühlrohres, die andere eine gebogene Glasröhre auf, welche zu einer Lösung von reinem salpetersaurem Silberoxyd enthaltenden Uförmigen Röhre führt.

Nach beendiger Destillation finden sich in der Vorlage Phosphorkügelchen, welche man, nachdem wieder ein gelinder Kohlensäurestrom hergestellt ist, durch mässiges Erwärmen zu vereinigen sucht, um sie alsdann, ebenso wie bei dem Mitscherlich'schen Verfahren zu reinigen und zu wägen. Die von den Phosphorkügelchen abgegossene Flüssigkeit leuchtet beim Schütteln im Dunkeln. Es gehören jedoch etwas grössere Phosphormengen dazu, um das Leuchten auf diese Art deutlich zu sehen, als um es bei dem Mitscherlich'schen Verfahren wahrzunehmen. Den in der Flüssigkeit enthaltenen Phosphor kann man nach Oxydation durch Salpetersäure oder Chlor als Phosphorsäure bestimmen, doch ist das erhaltene Resultat nur zuverlässig, wenn man so vorsichtig gearbeitet hat, dass Theilchen der siedenden (häufig Phosphorsäure enthaltenden) Flüssigkeit nicht überspritzen konnten. — Zur Ergänzung der so erhaltenen Phosphormengen behandelt man schliesslich den Inhalt des Uförmigen Rohres mit Salpetersäure, fällt das Silber mit Salzsäure aus, filtrirt durch ein ausgewaschenes Filter, concentrirt in einer Porzellanschale und fällt die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammonmagnesia, um sie schliesslich als pyrophosphorsaure Magnesia zu wägen.

B. Auffindung von phosphoriger Säure.

Ist es nicht gelungen, Phosphor in Substanz nachzuweisen, so hat man zu versuchen, ob nicht vielleicht dessen erstes Product der Oxydation an der Luft, die phosphorige Säure, noch aufgefunden werden könne. Man bringt zu dem Ende den Destillationsrückstand von (318) oder (323) oder auch den von (320) in den wie in (321) geprüften, in Fig. 44 S. 372 abgebildeten Apparat und beobachtet, ob das entweichende Wasserstoffgas durch seine Färbung (321) einen Phosphorgehalt zu erkennen gibt (Wöhler). Tritt solche ein, so ist der Zweck erreicht, tritt sie nicht ein, so kann die Anwesenheit organischer Stoffe die Veranlassung sein. Im Falle nun die Flamme nicht gefärbt ist, schliesst man den Quetschhahn sogleich wieder ab, fügt eine Uförmige Röhre an, welche eine Lösung von neutralem salpetersaurem Silberoxyd enthält, öffnet den Hahn wieder und lässt das Gas viele Stunden lang in langsamem Strome durch die Silberlösung streichen. War phosphorige Säure vorhanden, so scheidet sich in der Silberlösung ein Phosphorsilber enthaltender Niederschlag ab, der alsdann wie in (321) geprüft wird. 324

3. Untersuchung der anorganischen Bestandtheile von Pflanzen, Thieren oder Theilen derselben, von Düngern etc. (Aschenanalyse.)

§. 228.

A. Darstellung der Asche.

Zum Zweck einer qualitativen Analyse genügt es, eine kleinere Quantität der auf ihre anorganischen Bestandtheile zu untersuchenden, aufs Sorgfältigste gereinigten Substanz einzuäschern. Es geschieht dies am besten in einer kleinen Muffel von Thon, kann aber auch ganz gut in einem schief gestellten hessischen Tiegel, unter Umständen auch in einer kleinen Porzellan- oder Platinschale, unter Anwendung eines den Luftzug befördernden weiten Glasrohres (Lampencylinders), ausgeführt werden. Die Hitze muss stets gemässigt sein, damit nicht einzelne Bestandtheile, namentlich Chlormetalle, sich verflüchtigen. Es ist nicht immer nothwendig, das Glühen so lange fortzusetzen, bis alle Kohle verbrannt ist. Bei Aschen, welche viel schmelzbare Salze enthalten, z. B. bei der Asche der Rübenmelasse, ist es vielmehr besser, nach dem vollständigen Verkohlen die Masse mit Wasser auszukochen und den ausgewaschenen und getrockneten Rückstand weiter einzuäschern. — Ausführlich ist dieser Gegenstand besprochen in meiner Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, fünfte Auflage §. 256. 325

B. Untersuchung der Asche.

Da qualitative Aschenanalysen entweder zur Uebung, oder aber 326 zur Feststellung des allgemeinen Charakters einer Asche, sowie zur Ermittlung des Zustandes, in welchem die oder jene Bestandtheile sich befinden, wohl auch zur annähernden Bestimmung ihrer Quantität — so weit dies durch Schätzung geschehen kann — ausgeführt werden, so ist es in der Regel am besten, den in Wasser und den nur in Salzsäure löslichen Antheil, sowie einen in beiden unlöslichen Rückstand gesondert zu untersuchen. Es kann dies auch um so eher geschehen, als sich die qualitative Analyse dieser einzelnen Abtheilungen rasch ausführen lässt, indem der Kreis der Körper klein ist, auf welche sich die Untersuchung zu erstrecken hat.

a. *Untersuchung des in Wasser löslichen Antheils.*

Man kocht die Asche mit Wasser aus, filtrirt und prüft, während man den Rückstand auswäscht, die Lösung also:

1. Man fügt zu einer Probe, nachdem man sie erhitzt hat, Salzsäure im 327 Ueberschuss, erwärmt und lässt stehen. — Aufbrausen zeigt Kohlensäure, an Alkalien gebunden; Geruch nach Schwefelwasserstoff gibt ein Schwefelalkalimetall zu erkennen, entstanden aus einem schwefelsauren Alkali durch die reducirende Wirkung der Kohle. — Trübung durch Schwefelabscheidung und Geruch nach schwefliger Säure deuten auf ein unterschwefligsaures Salz (kommt bei Steinkohlenasche zuweilen vor). — Man fügt der, nöthigenfalls filtrirten, Flüssigkeit etwas Chlorbaryum zu; weisser Niederschlag: Schwefelsäure.
2. Man dampft eine Portion auf ein geringes Volumen ein, fügt Salz- 328 säure zu bis eben sauer (Aufbrausen: Kohlensäure), prüft einige Tropfen mittelst Curcumapapiers auf Borsäure (§. 144. 6), verdampft weiter zur Trockne und nimmt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser auf; Rückstand: Kieselsäure. Man filtrirt ab, fügt Ammon, Salmiak und schwefelsaure Magnesia zu; weisser Niederschlag: Phosphorsäure. Statt dieser Reaction kann man auch die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit mit essigsaurem Natron versetzen und dann vorsichtig Eisenchlorid zutropfeln, oder auch die Prüfung mit der salpetersauren Lösung von molybdänsaurem Ammon vornehmen (§. 142), nachdem man die Probe im Wasserbade zur Trockne verdampft und den Rückstand mit Salpetersäure behandelt hat.
3. Man fügt zu einer Probe salpetersaures Silberoxyd, so lange noch 329 ein Niederschlag entsteht, erwärmt gelinde und fügt dann vorsichtig Ammon zu; bleibt ein schwarzer Rückstand, so ist dieser Schwe-

fersilber (von einem Schwefelalkalimetall oder einem unterschweflig-sauren Salze herrührend); man versetzt nun die ammoniakalische, nöthigenfalls filtrirte, Lösung mit Salpetersäure in einigem Ueberschuss, so dass sich erst gefälltes phosphorsaures Silberoxyd wieder löst und nur das Chlor- (Jod-*) und Brom-) Silber zurückbleibt. Man filtrirt den nach (178) näher zu prüfenden Niederschlag ab und neutralisirt das Filtrat vorsichtig und genau mit Ammon. Entsteht hierdurch ein hellgelber Niederschlag, so ist in (328) gefundene Phosphorsäure als dreibasische, entsteht ein weisser, als zweibasische vorhanden.

4. Man versetzt eine Portion, nachdem man sie mit Salzsäure erhitzt und mit Ammon wieder alkalisch gemacht hat, mit oxalsaurem Ammon und lässt stehen; weisser Niederschlag: Kalk. Man filtrirt und versetzt das Filtrat mit Ammon und phosphorsaurem Natron; krystallinischer Niederschlag, oft erst nach längerem Stehen wahrnehmbar: Magnesia. (Magnesia findet sich oft in deutlich nachweisbarer, Kalk nur in höchst geringer Menge, auch dann, wenn kohlensaure und phosphorsaure Alkalien zugegen sind.)
5. Auf Kali und Natron prüft man nach §. 197. Ist Magnesia zugegen, so neutralisirt man die zur Nachweisung der Alkalien bestimmte Probe des Filtrates mit Salzsäure und entfernt dann zunächst die Magnesia nach §. 196. 2.
6. Lithion, welches in Aschen viel öfter angetroffen wird, als man bisher glaubte, und Rubidiumoxyd, einen fast constanten Begleiter des Kalis, findet man in dem aus Alkalisalzen bestehenden Rückstande am leichtesten durch Spectralanalyse (§. 93).

b. *Untersuchung des in Salzsäure löslichen Antheils.*

Die mit Wasser erschöpfte Substanz erwärmt man (wenn sie noch viel Kohle enthielt, nach weiterem Einäschern) mit Salzsäure (Aufbrausen: Kohlensäure, an alkalische Erden gebunden; Chlorentwicklung: Manganoxyde), verdampft das Ganze unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure zur Trockne, erhitzt etwas stärker, um die Kieselsäure abzuscheiden, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure und etwas Salpetersäure, setzt Wasser zu, erwärmt und filtrirt von dem unlöslichen Rückstande ab, welcher nach (254) noch auf Baryt und Strontian zu prüfen ist.

1. Man prüft einen Theil der Lösung mit Schwefelwasserstoff. Entsteht hierdurch ein anderer als rein weisser Niederschlag, so ist derselbe nach dem gewöhnlichen Gange der Analyse zu prüfen. (Die Pflan-

*) Um das Jod in Wasserpflanzen nachzuweisen, taucht man dieselben in schwache Kalilauge (Chatin), trocknet sie, äschert sie ein und prüft die wässrige Lösung, wie (257) angegeben.

zenaschen enthalten zuweilen Kupfer; wenn die Gewächse mit durch salpetersaures Bleioxyd geruchlos gemachten Excrementen gedüngt wurden: Blei etc.)

2. Man versetzt einen Theil der ursprünglichen Lösung mit kohlensaurem Natron, so lange sich der entstehende Niederschlag beim Umrühren wieder löst, dann mit essigsaurem Natron und etwas Essigsäure. Hierdurch entsteht in den meisten Fällen ein weisser Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd, dem unter Umständen etwas phosphorsaure Thonerde beigemengt sein kann. Man filtrirt ihn ab, wäscht ihn aus, erhitzt ihn mit reiner Kalilauge, filtrirt und prüft das Filtrat durch Ansäuern mit Salzsäure und Erwärmen mit Ammon auf Thonerde. Ist die von dem (nur oder der Hauptsache nach aus phosphorsaurem Eisenoxyd bestehenden) Niederschläge abfiltrirte Flüssigkeit röthlich, so ist mehr Eisenoxyd vorhanden, als der Phosphorsäure entspricht; ist sie farblos, so fügt man tropfenweise Eisenchlorid zu, bis die Flüssigkeit röthlich erscheint. (Die Menge des so entstehenden Niederschlages von phosphorsaurem Eisenoxyd gestattet eine Schätzung der vorhandenen Phosphorsäure.) Man erhitzt zum Kochen (sollte hierdurch die Flüssigkeit nicht farblos werden, so müsste noch etwas essigsaures Natron zugefügt werden), filtrirt heiss ab, versetzt das Filtrat, nach Zusatz von Ammon, mit gelblichem Schwefelammonium in einem zu verschliessenden fast ganz angefüllten Kolben, filtrirt einen nach längerem Stehen etwa entstandenen Niederschlag ab, prüft ihn nach (141) auf Mangan und Zink (welches letztere sich ausnahmsweise findet), die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit aber, wie üblich, auf Kalk, (dem noch etwas Strontian beigemischt sein kann und welcher daher nach Seite 114 darauf zu prüfen ist) und Magnesia (330).
3. Den Rest der mit Wasser erschöpften Asche prüft man auf Fluor nach §. 146. 6.

c. Untersuchung des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes.

Der in Salzsäure unlösliche Rückstand enthält:

1. Die bei der Behandlung mit Salzsäure abgeschiedene Kieselsäure; 333
2. die an und für sich in Salzsäure unlöslichen Bestandtheile der Asche. Diese sind bei den meisten Aschen: Sand, Thon, Kohle; somit Substanzen, welche in Folge mangelhafter Reinigung oder Verbrennung der Pflanzen zugegen sind, oder vom Tiegel herrühren. Nur bei den sehr kieselsäurereichen Aschen der Getreidehalme etc. kommt es vor, dass ein Theil der eigentlichen Asche durch Salzsäure nicht völlig zersetzt wird.

Man kocht zunächst den ausgewaschenen Rückstand mit überschüssiger kohlensaurer Natronlösung, filtrirt heiss, wäscht mit siedendem Wasser aus und weist im Filtrat die Kieselsäure durch Abdampfen mit Salzsäure nach (§. 150. 2). War nun die Asche eine solche, welche durch Salzsäure zerlegt wurde, so kann man in der Regel die Untersuchung als beendigt betrachten (denn nur selten wird es von Interesse sein, die zufälligen Beimischungen von Thon und Sand durch Aufschliessen genauer zu untersuchen); war aber die Asche eine sehr kieselsäurereiche, von der zu vermuthen ist, dass sie durch Salzsäure nicht ganz zersetzt wurde, so dampft man den in kohlensaurer Natronlösung unlöslichen Rückstand zur Hälfte mit überschüssiger reiner Natronlauge in einer Silber- oder Platinschale zur Trockne ein. Hierdurch werden die Silicate der Asche zersetzt, etwaiger Sand aber nur wenig angegriffen. Man säuert nun mit Salzsäure an, verdampft zur Trockne und verfährt überhaupt genau nach (331), zur Auffindung der Alkalien aber benutzt man die andere Hälfte des Rückstandes und verfährt damit nach (228).

Dritter Abschnitt.

Erklärung des praktischen Verfahrens, Zusätze und Bemerkungen zu demselben.

I. Bemerkungen zur einleitenden Prüfung.

Zu §§. 175 — 178.

Aus der Betrachtung der physikalischen Eigenschaften eines Körpers, besonders wenn er kein Gemenge ist, lässt sich, wie oben bemerkt, in vielen Fällen ein gewisser Schluss auf seine Natur im Allgemeinen machen. Hat man z. B. einen weissen Körper, so schliesst man, es sei kein Zinnober; hat man einen sehr leichten, so vermuthet man, es sei keine Bleiverbindung u. s. w. — Solche Schlüsse führen häufig schneller zum Ziele und sind daher zulässig und räthlich, so lange sie in ihrer Allgemeinheit bleiben. Treten sie aber aus dieser heraus, so wird daraus leicht ein Rathen, es entstehen vorgefasste Meinungen, welche fast immer, indem sie für alle eintretenden widersprechenden Reactionen blind machen, zu falschen Resultaten führen.

Um das Verhalten einer Substanz in höherer Temperatur zu prüfen, kann man sich auch wohl kleiner Löffel von Eisen oder des Platinbleches bedienen, doch liefert der Versuch in der Glasröhre meist ein anschaulicheres Resultat und lässt flüchtige Körper weniger leicht übersehen, auch ihrer Natur nach besser beurtheilen. Zuweilen ist es auch zweckmässig, eine Probe des Körpers in einer schief gehaltenen kurzen, oben und unten offenen Glasröhre zu erhitzen, um seine etwaigen Oxydationsproducte kennen zu lernen; so entdeckt man z. B. auf diesem Wege leicht kleine Mengen eines Schwefelmetalles (§. 156. 6).

Hinsichtlich der einleitenden Prüfung mit dem Löthrohre ist als wohl zu beachtend hinzuzufügen, dass der Anfänger, so lange ihm die bei Löthrohrversuchen so unentbehrliche Uebung und der dadurch sich

bildende richtige Blick fehlt, aus den pyrochemischen Versuchen nicht zu viel schliesse. Es geschieht gar leicht, dass, wenn man an einem schwachen Beschlage mit Bestimmtheit ein Metall erkennen will, oder wenn man sich durch nicht eintretende Reduction, nicht erfolgende Färbung mit Kobaltsolution u. s. w. für überzeugt hält, dieser oder jener Körper könne nicht zugegen sein, Irrungen und Uebersehen einzelner Bestandtheile die Folge sind, indem zwar die Erscheinungen meist untrüglich, ihre Hervorrufung aber nicht immer leicht ist, auch zufällige Umstände die Reactionen modificiren.

Endlich ist noch als eine Erfahrungssache zu erwähnen, dass viele Anfänger, in der Meinung, sie würden durch die eigentliche Untersuchung die Natur der Substanz schon zu ermitteln wissen, die einleitende Prüfung zur Ersparung von Zeit und Mühe ganz vernachlässigen. Anstatt die Unklugheit dieser Ansicht nachzuweisen, bemerke ich nur beispielsweise, dass man in solcher Meinung Befangene stundenlang nach allen organischen Säuren suchen sieht, bis sie endlich finden, dass gar keine zugegen ist. Alles bloss, um Zeit und Mühe zu ersparen!

II. Bemerkungen zur Auflösung der Körper u. s. w.

Zu §§. 179 — 181.

Wenn man die Charakteristik der im §. 179 aufgestellten Classen, in welche wir die Körper, mit Ausnahme der regulinischen Metalle, nach ihrem Verhalten zu gewissen Lösungsmitteln bringen, betrachtet, so scheinen sie schärfer begrenzt, als sie in Wirklichkeit sind. Diese Unbestimmtheit rührt von den auf der Grenze stehenden, von den schwer löslichen Körpern her und gibt dem Anfänger oft zu Irrungen Veranlassung. Es soll daher über diese Eintheilung im Allgemeinen Einiges hinzugefügt werden.

Am schwierigsten ist es, genau festzustellen, welche Körper man als in Wasser lösliche, welche als unlösliche zu betrachten habe, da die Zahl der in Wasser schwer löslichen besonders gross und die Uebergänge sehr allmählich sind. Der schwefelsaure Kalk, in 430 Theilen löslich, könnte vielleicht als Grenze dienen, da er in wässriger Lösung durch die scharfen Reagentien, welche wir für Kalk und Schwefelsäure besitzen, noch mit grosser Sicherheit erkannt werden kann.

Prüft man eine wässrige Flüssigkeit durch Abdampfen einiger Tropfen auf Platinblech, ob sie einen festen Körper aufgelöst enthält, so bleibt oft ein ganz unbedeutender Rückstand, der über den zu ziehenden Schluss in Zweifel lässt. In diesem Falle prüft man erstens die Reaction der Flüssigkeit mit Lackmuspapieren, zweitens setzt man zu einem Theilchen derselben einen Tropfen Chlorbaryumlösung und endlich zu einem anderen etwas kohlen-saures Natron. Entsteht durch die Reagentien keine

Veränderung, und ist die Flüssigkeit zugleich neutral, so hat man in der Regel nicht nöthig, dieselbe auf Basen oder Säuren weiter zu untersuchen. Man kann überzeugt sein, dass der Körper, von welchem der beim Verdampfen bleibende Rückstand herrührte, besser bei den in Wasser unlöslichen aufzufinden sei, da sowohl die Säuren als die Basen, welche vorzugsweise schwer lösliche Verbindungen bilden, durch die angewendeten Reagentien mit Empfindlichkeit angezeigt werden.

Hat Wasser irgend Etwas aufgelöst, so thut man am besten, diese Lösung in Bezug auf Basen und Säuren für sich zu untersuchen, da ein solches Verfahren leichter die Natur der vorhandenen Verbindungen erkennen lässt und grössere Sicherheit gewährt; zwei Vorzüge, die leicht die Unannehmlichkeit, in wässriger und saurer Lösung zuweilen auf denselben Stoff zu stossen, aufwiegen.

In Wasser unlöslich, aber in Salzsäure oder Salpetersäure löslich sind, freilich mit Ausnahmen, die phosphorsauren, arseniksauren, arsenigsauren, borsauren, kohlsauren und oxalsauren Erd- und Metallsalze; ferner verschiedene weinsteinsäure, citronensäure, äpfelsäure, benzoësaure und bernsteinsäure Salze, die Oxyde und Schwefelverbindungen der schweren Metalle, Thonerde, Magnesia, viele Jod- und Cyanmetalle u. s. w. Diese Verbindungen werden nun zwar fast alle, wenn nicht durch verdünnte, doch durch concentrirte kochende Salzsäure zersetzt (die Ausnahmen siehe §. 203), jedoch entstehen dadurch bei Anwesenheit von Silberoxyd unlösliche, bei Gegenwart von Quecksilberoxydul und Blei aber schwer lösliche Producte. Bei Anwendung von Salpetersäure findet dies nicht Statt, daher man oft mit dieser eine vollständige Auflösung erhält, wenn Salzsäure einen Rückstand lässt. Salpetersäure lässt dagegen, ausser den in einfachen Säuren überhaupt unlöslichen Körpern, Antimonoxyd, Zinnoxid, Bleisuperoxyd etc. zurück und löst manche andere, z. B. Eisenoxyd und Thonerde, weniger leicht als Salzsäure.

In Wasser nicht lösliche Substanzen behandelt man somit, kurz ausgedrückt, also: Man sucht sie in verdünnter oder concentrirter kalter oder kochender Salzsäure zu lösen; gelingt dies nicht oder nicht vollständig, so versucht man die Lösung einer anderen Portion mit Salpetersäure zu bewirken; gelingt dies auch nicht, so behandelt man den Körper mit Königswasser, welches namentlich für Schwefelmetalle ein sehr zweckmässiges Lösungsmittel abgibt. — Die Untersuchung der salzsauren oder salpetersauren Lösung einerseits und der in Königswasser andererseits gesondert vorzunehmen, ist in den meisten Fällen weder nothwendig noch auch zweckmässig. Eine salpetersaure oder Königswasserlösung darzustellen, wenn die Natur der Substanz nicht dazu nöthigt, ist unzweckmässig, da sich eine salzsaure Lösung zur Fällung mit Schwefelwasserstoff ungleich besser eignet. — Eine Königswasserlösung durch Eindampfen zu concentriren, um den Ueberschuss der Säuren zu verjagen, ist insofern bedenklich, als dabei flüchtige Chlormetalle, namentlich Chlorarsen, sich verflüchtigen können. Man wende daher von vorn her-

ein zur Auflösung keine grössere Menge der Säuremischung an, als eben erforderlich. — Mit Salzsäure bereitete Lösungen enthalten Metalloxyde in der Regel in dem Oxydationszustande, in welchem sie ursprünglich vorhanden waren, (eine Ausnahme macht Quecksilberoxydul, weil Quecksilberchlorür andauernd mit Salzsäure gekocht, allmählich in Metall und Chlorid zerfällt); stellt man aber Lösungen mit Salpetersäure oder Königswasser dar, so gehen dabei oft niedere Oxyde in höhere über, z. B. Eisenoxydul, Zinnoxidul, arsenige Säure in Eisenoxyd, Zinnoxid, Arsen säure etc., was man nie ausser Acht lassen darf.

In Bezug auf die Auflösung regulinischer Metalle und Legirungen ist zu bemerken, dass sich beim Kochen derselben mit Salpetersäure häufig weisse Niederschläge bilden, auch wenn kein Zinn und Antimon zugegen ist. Diese Niederschläge werden von Anfängern öfters mit den Oxyden der eben genannten Metalle verwechselt, obgleich sie ein ganz anderes Ansehen haben. Es sind salpetersaure Salze, welche in der vorhandenen Salpetersäure schwer löslich, in Wasser hingegen leicht löslich sind. Bevor man also aus einem ungelösten weissen Rückstande auf Zinn oder Antimon schliesst, ist wohl zu prüfen, ob sich derselbe nicht in Wasser löst.

III. Bemerkungen zur eigentlichen Untersuchung.

Zu §§. 182 — 204.

A. Allgemeine Uebersicht und Erklärung des analytischen Ganges.

a. Auffindung der Basen.

Wir haben oben in dem dritten Abschnitte der ersten Abtheilung, welcher von dem Verhalten der Körper zu Reagentien handelt, die Basen in sechs Gruppen getheilt und an den betreffenden Stellen bereits angeführt, wie man die in diese Gruppen gehörenden Basen von einander trennt oder neben einander erkennt. Diese Gruppen sind im Allgemeinen dieselben, in welche wir die Basen bei dem Gange der Analyse scheiden. Auf dieser Trennung in Gruppen und auf der Einzelerkennung der gruppenweise geschiedenen Metalle beruht der §. 189 — 198 auseinander gesetzte Gang der Analyse zur Untersuchung der Verbindungen, in welchen sämmtliche hier überhaupt in Betracht kommende Basen vorausgesetzt werden. — Es wurde daselbst lediglich darauf Rücksicht genommen, eine praktische Anleitung zu geben, wie man zu verfahren habe, wenn man wirklich analysiren will. Da dieses Zweckes halber Vieles aufgenommen werden musste, was zum rein theoretischen Verständnisse nicht nothwendig und zur schnellen Uebersicht eher hinderlich ist, und da Ver-

ständniss und Uebersicht als die unerlässlichsten Bedingungen zu erfolgreicher Arbeit erscheinen, so soll hier kurz der Schlüssel zu obigem Verfahren, was die Scheidung in Gruppen betrifft, gegeben werden. In Bezug auf die Einzelerkennung der Basen verweise ich auf das §§. 88 bis 135 in den Zusätzen und Bemerkungen Gesagte.

Die allgemeinen Reagentien, deren wir uns im Gange der Analyse zur Trennung der Basen in Hauptgruppen bedienen, sind: Salzsäure, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und kohlenaures Ammon. Die Reihenfolge, in welcher sie angewendet werden, ist dieselbe, in der sie eben aufgezählt worden sind. Das Schwefelammonium spielt eine doppelte Rolle.

Nehmen wir an, wir hätten sämtliche Basen, arsenige und Arsensäure und endlich phosphorsauren Kalk (der uns als Typus der in Säuren löslichen, durch Ammon unverändert abgeschieden werdenden Salze der alkalischen Erden dienen mag), d. h. alle Körper, welche wir oben bei dem Gange zur Auffindung der Basen berücksichtigt haben, gleichzeitig in Auflösung.

Chlor bildet nur mit Silber und Quecksilber unlösliche Verbindungen, Chlorblei ist in Wasser schwer löslich. Das unlösliche Chlorquecksilber entspricht dem Quecksilberoxydul. Setzen wir daher zu unserer Auflösung:

1. Salzsäure,

so entfernen wir aus der Lösung die Metalloxyde der ersten Abtheilung der fünften Gruppe, namentlich alles Silberoxyd und alles Quecksilberoxydul. Je nach der Concentration der Lösung fällt vielleicht auch ein Theil des Bleies als Chlorblei nieder. Das letztere ist an und für sich unwesentlich, da jedenfalls eine zur Erkennung des Bleies genügende Menge in Lösung bleibt.

Schwefelwasserstoff schlägt aus einer Lösung, welche eine freie Mineralsäure enthält, die Oxyde der fünften und sechsten Gruppe vollständig nieder, da die Verwandtschaft der metallischen Radicale der genannten Oxyde zum Schwefel nebst der des Wasserstoffs zum Sauerstoff so gross ist, dass sie die zwischen Metall und Sauerstoff, sammt der zwischen dem Oxyde und einer starken Säure bestehenden, überwindet, auch wenn die Säure im Ueberschuss vorhanden ist. — Alle anderen Basen aber werden unter den angegebenen Umständen nicht gefällt, und zwar die der ersten und zweiten Gruppe (abgesehen davon, dass deren Schwefelmetalle in sauren Lösungen nie entstehen können) schon aus dem Grunde nicht, weil ihre Schwefelverbindungen in Wasser löslich sind, — die der dritten Gruppe nicht, weil Schwefelaluminium und Schwefelchrom auf nassem Wege sich überhaupt gar nicht bilden kön-

nen, und die der vierten Gruppe nicht, weil die Verwandtschaft der metallischen Radicale derselben zum Schwefel, sammt der des Sauerstoffs zum Wasserstoff nicht gross genug ist, die des Metalls zum Sauerstoff und des Oxyds zu einer starken Säure zu überwinden, wenn die letztere im Ueberschuss vorhanden ist.

Setzen wir daher zu unserer Lösung, aus welcher wir mit Salzsäure Silberoxyd und Quecksilberoxydul bereits vollständig entfernt haben, und in welcher sich noch Salzsäure im freien Zustande befindet:

2. Schwefelwasserstoff,

so entfernen wir aus derselben den Rest der Oxyde der fünften und die Oxyde der sechsten Gruppe, also Blei-, Quecksilber-, Kupfer-, Wismuth-, Cadmiumoxyd, sowie Gold- und Platinoxyd, Zinnoxidul, Zinn- und Antimonoxyd, arsenige Säure und Arsensäure. Alle übrigen Oxyde bleiben in Lösung, und zwar entweder unverändert, oder auf eine niederere Oxydationsstufe zurückgeführt, wie z. B. Eisenoxyd, Chromsäure u. s. w.

Die den Oxyden der sechsten Gruppe entsprechenden Schwefelverbindungen haben, wenigstens was die höheren Schwefelungsstufen betrifft, die Eigenschaft, sich mit basischen Schwefelmetallen (den Schwefelverbindungen der Alkalimetalle) zu in Wasser löslichen Schwefelsalzen zu verbinden; die den Oxyden der fünften Gruppe entsprechenden Schwefelverbindungen haben diese Eigenschaft nicht oder nur in beschränkterem Maasse (Quecksilbersulfid verbindet sich mit Schwefelkalium und Schwefelnatrium, aber so gut wie nicht mit Schwefelammonium; Schwefelkupfer löst sich ein wenig in Schwefelammonium, aber nicht in Schwefelkalium oder Schwefelnatrium). — Behandeln wir daher die sämmtlichen durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung gefällten Schwefelmetalle

3. mit Schwefelammonium (beziehungsweise Schwefelnatrium),

nöthigenfalls unter Zusatz von etwas Schwefel oder gelbem Schwefelammonium, so bleiben Quecksilber-, Blei-, Kupfer-, Wismuth- und Cadmiumsulfid ungelöst, die übrigen Sulfide lösen sich als Schwefelgold-, Schwefelplatin-, Schwefelantimon-, Schwefelzinn-, Schwefelarsen- Schwefelammonium (oder Schwefelnatrium) auf und werden aus dieser Lösung durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure entweder unverändert oder als höhere Schwefelungsstufen (sie nehmen vom gelben Schwefelammonium Schwefel auf) gefällt. Die Säure zersetzt nämlich das gebildete Sulfosalz. Die Sulfobase (Schwefelammonium oder Schwefelnatrium) wird durch die Salzsäure in Chlormetall und Schwefelwasserstoff zerlegt, das frei gewordene elektro-negative Schwefelmetall (die Sulfosäure) aber fällt nieder. Zugleich wird Schwefel abgeschieden, sofern das Schwefelammonium einen Ueberschuss desselben enthält. Er macht

die Farbe der gefällten Schwefelmetalle heller, was bei ihrer Beurtheilung zu berücksichtigen ist.

Die den noch in Lösung befindlichen Oxyden entsprechenden Schwefelmetalle sind theils — wie die der Alkalien und alkalischen Erden — in Wasser löslich, theils — wie die der Thonerde und des Chromoxyds — durch Wasser in Oxydhydrate und Schwefelwasserstoff zersetzbar, theils — wie die der vierten Gruppe — in Wasser unlöslich. Die letztgenannten würden daher niedergeschlagen worden sein, hätte es die freie Säure nicht verhindert. Nehmen wir daher diese Bedingung des Nichtgefälltwerdens, die freie Säure, weg, machen wir also die Lösung alkalisch und fügen erforderlichen Falles noch mehr Schwefelwasserstoff hinzu, oder setzen wir

4. *Schwefelammonium,*

welches beides in sich vereinigt, zur Lösung (nachdem man, um unnöthige Schwefelwasserstoffentwicklung zu vermeiden, die freie Säure durch Ammon abgestumpft, auch nöthigenfalls, um die Fällung der Magnesia durch Ammon sicher zu hindern, noch Chlorammonium zugefügt hat), so fallen die den Oxyden der vierten Gruppe entsprechenden Schwefelmetalle, also Schwefeleisen, Schwefelmangan, Schwefelkobalt, Schwefelnickel und Schwefelzink nieder. Mit ihnen aber werden Thonerdehydrat, Chromoxydhydrat und phosphorsaurer Kalk niedergeschlagen, und zwar deswegen, weil die Verwandtschaft des Ammoniumoxyds zu der Säure des Chromoxyd- oder Thonerdesalzes oder zu der, welche die Bedingung des Gelöstseins beim phosphorsauren Kalk ist, eine Wasserzersetzung veranlasst, in Folge welcher sich eben aus Schwefelammonium und Wasser Ammoniumoxyd und Schwefelwasserstoff bilden. Ersteres verbindet sich mit der Säure, — der Schwefelwasserstoff, unfähig, sich mit den ihrer Säure beraubten Oxyden oder mit dem phosphorsauren Kalke zu verbinden, entweicht, — die Oxydhydrate und das Kalksalz fallen nieder.

In Lösung sind uns jetzt nur noch die alkalischen Erden und die Alkalien geblieben. — Die neutralen kohlensauren Verbindungen der ersteren sind in Wasser so gut als unlöslich, die der letzteren löslich. Setzen wir daher

5. *kohlensaures Ammon*

zu, nebst etwas reinem Ammon, um der Bildung saurer kohlensaurer Salze sicher vorzubeugen, so müssten die alkalischen Erden sämmtlich niedergeschlagen werden. Es ist dies jedoch nur in Bezug auf Baryt, Strontian und Kalk wahr*); von der Magnesia wissen wir, dass sie

*) Dass auch von diesen Basen Spuren in Lösung bleiben, theils weil die kohlensauren Salze an und für sich nicht absolut unlöslich in Wasser sind, theils und Fresenius, qualitative Analyse.

wegen ihrer Neigung, mit Ammonsalzen Doppelverbindungen zu bilden, nur theilweise und bei Anwesenheit eines anderweitigen Ammonsalzes gar nicht, wenigstens nie in kürzerer Frist, niedergeschlagen wird. Um diese Unsicherheit ganz zu vermeiden, setzt man daher vor dem Zusatz des kohlensauren Ammons Salmiak zu, wenn solcher noch nicht in genügender Menge zugegen ist, und filtrirt nach kurzer Einwirkung ab, damit die Fällung der Magnesia ganz und gar verhindert werde.

In Lösung haben wir jetzt noch Magnesia und die Alkalien. Von der Anwesenheit der ersteren überzeugen wir uns durch phosphorsaures Natron und Ammon; die Abscheidung derselben nehmen wir jedoch auf andere Weise vor, um keine Phosphorsäure, welche die weitere Analyse erschweren würde, ins Spiel zu bekommen. Man gründet sie darauf, dass die Magnesia in reinem Zustande unlöslich ist. Man glüht nämlich, um die Ammonsalze zu verjagen, und schlägt die Magnesia mit Barythydrat nieder, wobei die Alkalien nebst dem gebildeten Barytsalze und dem überschüssig zugesetzten Aetzbaryt in Lösung bleiben. Durch Zusatz von kohlensaurem Ammon werden die Barytverbindungen entfernt und die fixen Alkalien alsdann nebst dem gebildeten und dem im Ueberschuss zugesetzten Ammonsalz in Lösung erhalten. Entfernt man diese durch Glühen, so erhält man jene allein. — Da aber der kohlensaure Baryt in Ammonsalzen nicht ganz unlöslich ist und, mit Chlorammonium verdampft, kohlensaures Ammon und Chlorbaryum liefert, so muss man in der Regel, nach Entfernung der Ammonsalze durch Glühen, nochmals mit ein wenig kohlensaurem Ammon unter Zusatz von ein Paar Tropfen oxalsaurem Ammon fällen, um eine von Baryt völlig freie Lösung zu erhalten.

Zur Aufsuchung des Ammons endlich muss, wie sich von selbst versteht, eine neue Probe genommen werden.

b. Auffindung der Säuren.

Bevor man zur Untersuchung der Säuren und Halogene übergeht, beachtet man, welche überhaupt, je nach den gefundenen Basen und der Classe, in welche der Körper nach seiner Löslichkeit gehört, vorhanden sein können, damit man nicht unnöthige Versuche mache. Die im Anhange IV. zugefügte Tabelle wird dem Anfänger dabei von Nutzen sein.

Die allgemeinen Reagentien, welche wir zur Auffindung der Säuren gebrauchen, sind, wie sich aus dem Früheren ergibt, bei den anorgani-

hauptsächlich, weil sie in Salmiaksolution sich merklicher lösen, ist bereits in §. 99 auseinander gesetzt. Dieses Verhalten bedingt die in (164) vorgeschriebene Prüfung der Flüssigkeit, welche von dem durch kohlensaures Ammon hervorgerufenen Niederschlag abfiltrirt worden ist, mit schwefelsaurem und oxalsaurem Ammon. In der im Text gegebenen allgemeinen Erklärung des Ganges habe ich die in die Lösung übergehenden Spuren von Baryt, Strontian und Kalk ausser Acht gelassen.

schen Säuren Chlorbaryum und salpetersaures Silberoxyd, bei den organischen Chlorcalcium und Eisenchlorid. Vor Allem muss man sich daher überzeugt haben, ob man bloss mit anorganischen Säuren zu thun hat, oder ob auch auf organische Rücksicht zu nehmen ist. — Letzteres aber ist stets der Fall, wenn sich der Körper beim Glühen durch Kohleabscheidung schwärzt. — Bei der Untersuchung auf Basen dienen uns die allgemeinen Reagentien dazu, die verschiedenen Gruppen der Basen wirklich zu trennen; bei den Säuren bedienen wir uns derselben der Hauptsache nach in anderer Art, nämlich nur, um uns von der Abwesenheit oder Anwesenheit der in die verschiedenen Gruppen gehörenden Säuren zu überzeugen.

Nehmen wir, wie wir es eben bei den Basen gethan haben, auch hier an, wir hätten eine wässerige Lösung, in der alle Säuren, welche überhaupt in den obigen Gang aufgenommen sind, etwa an Natron gebunden, zugegen wären.

Baryt bildet mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, mit arseniger Säure, Arsensäure, mit Kohlensäure, Kieselsäure, Borsäure, Chromsäure und Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure unlösliche oder schwer lösliche Verbindungen, auch das Fluorbaryum ist unlöslich oder wenigstens schwer löslich; alle diese Verbindungen lösen sich mit Ausnahme des schwefelsauren Baryts in Salzsäure. Setzen wir daher zu einem Theilchen unserer neutralen oder nöthigenfalls neutral gemachten Auflösung

1. Chlorbaryum,

so erfahren wir sogleich allgemein, dass wenigstens eine von den oben angeführten Säuren zugegen ist. Fügen wir zu dem entstandenen Niederschlage Salzsäure, so gibt sich die Anwesenheit der Schwefelsäure zu erkennen, indem ja die anderen Barytsalze sämmtlich gelöst werden, während der schwefelsaure Baryt ungelöst bleibt. — Bei seiner Anwesenheit lässt sich nur die Gegenwart eines Theils der übrigen eben genannten Säuren durch die Reaction mit Chlorbaryum mit Sicherheit erkennen. Denn wenn man die salzsaure Auflösung der Niederschläge abfiltrirt und mit Ammon übersättigt, so wird z. B. der borsaure, der weinsteinsaure, citronensaure u. s. w. Baryt nicht immer wieder niederfallen, weil diese Niederschläge vom gebildeten Salmiak in Auflösung gehalten werden. Aus diesem Grunde kann Chlorbaryum nicht zur wirklichen Abscheidung der sämmtlichen genannten Säuren dienen, und wir legen daher darauf, was die Einzelerkennung der Säuren, mit Ausnahme der Schwefelsäure, anbelangt, kein weiteres Gewicht. Von grosser Bedeutung ist es uns aber deswegen, weil durch nicht entstehende Fällung in neutraler oder alkalischer Lösung ein so grosser Theil der Säuren alsbald ausgeschlossen wird.

Silber bildet mit Schwefel, Chlor, Jod, Brom, Cyan, Ferrocyan und Ferridecyan, — Silberoxyd mit Phosphorsäure, arseniger Säure, Arsen-

säure, Borsäure, Chromsäure, Kieselsäure, Oxalsäure, Weinsteinsäure und Citronensäure in Wasser unlösliche oder schwer lösliche Verbindungen. Dieselben sind mit Ausnahme des Chlor-, Jod-, Brom-, Cyan-, Ferrocyan-, Ferridcyan- und Schwefelsilbers in verdünnter Salpetersäure löslich. Setzen wir daher zu unserer Auflösung, welche aus dem eben angeführten Grunde ganz neutral sein oder gemacht werden muss:

2. *salpetersaures Silberoxyd,*

so gibt sich uns die Anwesenheit einer oder mehrerer der genannten Säuren alsbald kund, und zwar, was die meisten anbetrifft, nur allgemein. Chromsäure, Arsensäure und andere, deren Silbersalze gefärbt sind, können jedoch mit ziemlicher Sicherheit schon aus der Farbe des Niederschlages erkannt werden. Setzen wir zu dem Niederschlage Salpetersäure, so gibt sich uns die Anwesenheit der Haloidverbindungen und des Schwefelsilbers zu erkennen, da sie ungelöst bleiben, während die Oxydsalze sich sämmtlich lösen. — Die vollständige Abscheidung der Säuren, welche mit Silberoxyd in Wasser unlösliche Verbindungen bilden, durch salpetersaures Silberoxyd gelingt aus derselben Ursache nicht, welche die Abtrennung der Säuren durch Chlorbaryum unsicher macht. Das entstehende Ammonsalz verhindert nämlich, wie oben die Wiederfällung mehrerer Barytsalze, so hier die Wiederausscheidung mehrerer Silbersalze durch Ammon aus der sauren Lösung. Das salpetersaure Silberoxyd ist demnach, abgesehen davon, dass es zur Abscheidung des Chlors, Broms, Jods, Cyans u. s. w. dient und auf Chromsäure u. s. w. hinweist, besonders auch, wie das Chlorbaryum, dazu wichtig, dass es, wenn neutrale Lösungen nicht davon gefällt werden, die Abwesenheit vieler Säuren von vornherein anzeigt.

Das Verhalten zu untersuchender Lösungen zu diesen beiden Reagentien gibt daher gleich von Anfang guten Aufschluss, ob man alle angeführten Proben machen müsse, oder welche man überschlagen könne. Hat man z. B. durch Chlorbaryum einen Niederschlag bekommen, durch salpetersaures Silberoxyd hingegen nicht, so wird es, angenommen, die Lösung sei concentrirt genug und enthielte nicht schon Ammonsalze, überflüssig sein, auf Phosphorsäure, Chromsäure, Borsäure, Kieselsäure, arsenige Säure, Arsensäure, Oxalsäure, Weinsteinsäure und Citronensäure zu prüfen. Derselbe Umstand wird eintreten, im Falle man nur durch Silberlösung, nicht aber durch Chlorbaryum einen Niederschlag bekommen hat. Es ist einleuchtend, wie viele Einzelversuche durch diese einfachen Combinationen erspart werden.

Wenn wir nach diesen Betrachtungen nun wieder zu unserem vorliegenden Falle, in dem wir alle Säuren als gleichzeitig anwesend voraussetzen, zurückkehren, so wären wir also auf die nähere Prüfung auf Chlor, Brom, Jod, Cyan, Ferrocyan, Ferridcyan und Schwefel (deren Trennung und specielle Erkennung schon in §. 157 auseinandergesetzt ist) hingewiesen und hätten die Anwesenheit der Schwefelsäure

bereits erkannt, auch wäre Grund und Ursache vorhanden, auf alle übrigen durch beide Reagentien gefällt werdenden Säuren Rücksicht zu nehmen. Die Erkennung derselben beruht auf den Resultaten von lauter einzelnen Versuchen, welche, da sie oben schon abgehandelt und erklärt sind, hier übergangen werden können. Das Nämliche gilt von dem Reste der unorganischen Säuren, also von der Salpetersäure und der Chlorsäure.

Von den organischen Säuren werden in der Kälte durch Chlorcalcium bei Gegenwart von Salmiak die Oxalsäure, (die Traubensäure) und die Weinsteinsäure gefällt, und zwar die beiden ersteren sogleich, die letztere öfters erst nach längerem Stehen; das Niederfallen des citronensauren Kalkes hingegen wird durch die Gegenwart von Ammonsalzen hintertrieben und tritt erst beim Kochen der Lösung oder beim Vermischen derselben mit Alkohol ein; das letzte Mittel dient uns auch zur Abscheidung des äpfelsauren und bernsteinsauren Kalkes aus wässriger Lösung. Setzen wir daher zu unserer Flüssigkeit

3. *Chlorcalcium* im Ueberschuss und Salmiak,

so werden Oxalsäure, Traubensäure und Weinsteinsäure gefällt, gleichzeitig fallen jedoch die Kalksalze einiger nicht abgeschiedenen unorganischen Säuren, z. B. phosphorsaurer Kalk, mit nieder. Wir müssen daher zur Einzelerkennung der gefällten organischen Säuren solche Reactionen wählen, welche keine Verwechselung derselben mit den ebenfalls gefällten unorganischen Säuren zulassen. — Zur Erkennung der Oxalsäure wählen wir demnach Gypslösung unter Zusatz von Essigsäure (§. 145), zur Auffindung der Weinsteinsäure (und Traubensäure) aber behandeln wir den durch Chlorcalcium erzeugten Niederschlag mit Natronlauge, da hierin nur die Kalksalze der beiden genannten Säuren in der Kälte löslich, beim Kochen aber unlöslich sind.

In Lösung haben wir jetzt von organischen Säuren noch Citronensäure und Aepfelsäure, Bernsteinsäure und Benzoësäure, Essigsäure und Ameisensäure. Die Citronensäure und Aepfelsäure wie auch die Bernsteinsäure werden abgeschieden, wenn man zu der von dem oxalsauren, weinsteinsauren etc. Kalk abfiltrirten Flüssigkeit, welche noch überschüssiges Chlorcalcium enthält, Alkohol setzt. Mit dem äpfelsauren, citronensauren und bernsteinsauren Kalke fällt stets schwefelsaurer und borsaurer Kalk nieder, wenn Schwefelsäure oder Borsäure zugegen ist, daher man sich wohl zu hüten hat, die Kalkniederschläge dieser Säuren mit denen der Citronensäure, Aepfelsäure und Bernsteinsäure zu verwechseln. Durch Abdampfen entfernen wir jetzt den Alkohol und setzen alsdann der ganz neutralen Flüssigkeit

4. *Eisenchlorid*

zu. Die Benzoësäure und der Theil der Bernsteinsäure, welche als Kalksalz noch nicht abgeschieden worden ist, werden dadurch in Verbin-

dung mit Eisenoxyd niedergeschlagen, Ameisensäure und Essigsäure bleiben in Lösung.

Die Methoden zur weiteren Trennung der Gruppen und die Reactionen, auf welchen die Erkennung der einzelnen Säuren beruht, sind oben bereits ausführlich angegeben worden und können daher hier übergangen werden.

B. Besondere Bemerkungen und Zusätze zum Gange der Analyse.

In diesem Abschnitte soll noch auf Manches aufmerksam gemacht werden, was in den Gang der Analyse nicht aufgenommen werden konnte; auch werde ich hier Gelegenheit nehmen, in kurzer Weise und kleinerer Schrift darauf hinzuweisen, wie sich der analytische Gang erweitert, wenn bei einer Untersuchung auf alle Elemente Rücksicht genommen werden muss.

Zu §. 189.

Im Anfange des §. 189 ist vorgeschrieben, neutrale oder saure wässrige Lösungen mit Salzsäure zu versetzen. Man thut dies tropfenweise. Entsteht kein Niederschlag, so genügen wenige Tropfen, weil ja alsdann die Flüssigkeit nur sauer gemacht werden soll, um die Fällung der Metalle aus der Eisengruppe durch Schwefelwasserstoff zu verhüten. Entsteht einer, so könnte man, wie dies von anderen vorgeschlagen worden ist, eine neue Probe nehmen und diese mit Salpetersäure ansäuern. Aber abgesehen davon, dass man auch durch diese in manchen Fällen Niederschläge bekommt, z. B. in einer Lösung von Brechweinstein, ziehe ich die Anwendung der Salzsäure, d. h. die völlige Ausfällung des dadurch Fällbaren, aus drei Gründen vor. Einmal lassen sich aus einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung Metalle durch Schwefelwasserstoff besser fällen, als aus einer durch Salpetersäure sauren Flüssigkeit, — ferner wird die weitere Analyse, falls man Silber, Quecksilberoxydul oder Blei in Lösung hat, durch die völlige oder theilweise Ausfällung dieser Metalle als Chlormetalle wesentlich erleichtert, und endlich ist es unmöglich, die genannten drei Metalle in einer Form abzuscheiden, die geeigneter wäre, sie neben einander zu erkennen, als gerade in der der Chlormetalle. Ausserdem erspart man bei der Anwendung der Salzsäure die weitere Prüfung, ob etwa bei den Metallen der fünften Gruppe gefundenes Quecksilber als Oxyd oder Oxydul zugegen war. — Dass man das Blei, wenn solches in grösserer Menge vorhanden ist, sowohl bei den Chlormetallen als bei dem in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff hervorgebrachten Niederschlag erhält, kann kaum ein Vorwurf dieser Methode genannt werden, indem die Untersuchung auf andere Metalle der fünften und

auch der sechsten Gruppe dadurch nur erleichtert wird, dass man den grössten Theil des Bleies gleich anfangs aus der Lösung entfernt.

Mit den zwei unlöslichen Chlormetallen und dem schwer löslichen Chlorblei könnte, wie gesagt, ein basisches Antimonoxydsalz, z. B. aus dem Brechweinstein oder einer analogen Verbindung, abgeschieden werden. Ein solcher Niederschlag löst sich jedoch mit Leichtigkeit in dem zuzusetzenden Ueberschuss der Salzsäure und hat daher auf das weitere Verfahren keinen Einfluss. Es ist weder gut, noch nöthig, die mit überschüssiger Salzsäure versetzte Flüssigkeit zu erwärmen, weil dadurch ein wenig etwa gefällten Quecksilberchlorürs in Chlorid übergeführt werden könnte.

Bei dem Auswaschen des durch Salzsäure entstandenen Niederschlags mit Wasser kann, wenn Wismuth, Antimon oder Metazinnsäure zugegen ist, bei der Vereinigung des ablaufenden Wassers mit dem ersten Filtrat eine Trübung oder ein Niederschlag entstehen, und zwar bei Anwesenheit von Wismuth oder Antimon dann, wenn die Quantität der vorhandenen freien Salzsäure nicht hinreichend ist, die das Trübwerden veranlassende Ausscheidung der basischen Salze zu verhindern, bei Anwesenheit von Metazinnsäure aber dann, wenn das gefällte und beim Auswaschen mit Wasser sich lösende Metazinnchlorid im Filtrate mit einer zur Wiederausfällung genügenden Menge Salzsäure zusammentrifft. Gleichgültig ob eine Trübung oder ein Niederschlag entsteht oder nicht, das weitere Verfahren wird dadurch nicht verändert; denn diese fein zertheilten Niederschläge werden durch Schwefelwasserstoff ebenso leicht in Schwefelverbindungen umgewandelt, als wenn die Metalle in Lösung gewesen wären.

Setzt man Salzsäure zu einer alkalischen Lösung, so ist dabei zu berücksichtigen, dass man so lange zutröpfle, bis die Flüssigkeit stark sauer reagirt. Es wird durch die Säure der die alkalische Reaction bedingende Körper gebunden, und die etwa in ihm aufgelösten oder mit ihm vereinigten Substanzen scheiden sich aus. War das Alkali frei vorhanden, so kann also hier z. B. Zinkoxyd, Thonerde etc. gefällt werden. Diese lösen sich aber im Ueberschuss der Salzsäure wieder auf. Chlorsilber hingegen würde sich nicht, Chlorblei nur schwierig lösen. War die alkalische Reaction durch ein metallisches Schwefelsalz bedingt, so wird durch Zusatz der Salzsäure die Sulfosäure ausgeschieden, z. B. Schwefelantimon, während die Sulfobase, z. B. Schwefelnatrium, mit den Bestandtheilen der Chlornasserstoffsäure Chlornatrium und Schwefelwasserstoff bildet. Rührt sie von einem kohlensauren Alkali, einem Cyan- oder Schwefelalkali-Metall her, so entweicht Kohlensäure, Blausäure und Schwefelwasserstoff. Alle diese Erscheinungen sind gehörig zu beachten, da sie nicht allein die Anwesenheit der betreffenden Substanzen zu erkennen geben, sondern auch ganze Reihen von Körpern von der Untersuchung ausschliessen.

In Lösungen, welche Thalliumoxydul, Alkalisalze der Antimonsäure, Tantalsäure, niobigen Säure, Molybdänsäure oder Wolframsäure enthalten, entstehen durch Salzsäure ebenfalls Niederschläge. Die von Antimonsäure, Tantalsäure und Molybdänsäure herrührenden lösen sich (die Tantalsäure zur opalisirenden Flüssigkeit), — Thalliumchlorür, niobige Säure und Wolframsäure dagegen lösen sich nicht im Ueberschuss der Salzsäure. Letztere bleiben daher eventuell bei dem Niederschlag zurück, der auch Chlorsilber, Quecksilberchlorür, Chlorblei und Kieselsäure enthalten kann. — Eine nach einiger Zeit eintretende Ausscheidung von Schwefel nach Zusatz von Salzsäure würde, wenn sich gleichzeitig Geruch nach schwefliger Säure einstellt, auf unterschwefligsaure Salze deuten. — Hat man Grund, in dem durch Salzsäure entstandenen Niederschlag auf die seltener vorkommenden Elemente Rücksicht zu nehmen, so prüft man die beim Auswaschen mit siedendem Wasser ablaufende Flüssigkeit mittelst Jodkaliums auf Thallium (Bestätigung durch Spectralanalyse). Behandelt man nach Erschöpfung des Niederschlages durch Wasser mit Ammon, so wird das Chlorsilber gelöst, das Quecksilberchlorür aber in Quecksilberamidür-Quecksilberchlorür umgewandelt. Löst man dies in Salpetersäure, so bleibt möglichenfalls niobige Säure und Wolframsäure, unter Umständen neben Kieselsäure zurück. Die beiden ersteren können durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali und Behandeln mit Wasser, zuletzt mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammon von der Kieselsäure getrennt und von einander durch Behandeln der Lösung mit überschüssigem Schwefelammonium geschieden werden.

Zu §§. 190 und 191.

Um Analysen in möglichst kurzer Zeit zu machen, muss man sich daran gewöhnen, Mancherlei gleichzeitig zu thun, und nicht z. B. nach der Fällung mit Schwefelwasserstoff die Hände in den Schooss legen, bis der entstandene Niederschlag völlig ausgewaschen ist. Die erst abgelauften Mengen genügen ja schon, um zu prüfen, ob auch ein durch Schwefelammonium fällbarer Körper zugegen sei, oder, wenn dieses nicht der Fall ist, ob durch kohlensaures Ammon ein Niederschlag entsteht. Je nach den erhaltenen Resultaten wird man sodann, während man den durch Schwefelwasserstoff entstandenen Niederschlag auswäscht, die davon abfiltrirte Flüssigkeit alsobald mit Schwefelammonium oder kohlensaurem Ammon fällen; — während man alsdann den ersten Niederschlag mit Schwefelammonium digerirt, wird der zweite ausgewaschen u. s. w. — Wenn man sich auf diese Art gewöhnt hat, seine Zeit einzutheilen, kann man, ohne im Geringsten flüchtig zu arbeiten, in einer Stunde noch einmal so viel zu Stande bringen, als im anderen Falle in zwei.

In den Fällen, in welchen man nur mit Metalloxyden aus der sechsten Gruppe, z. B. mit Antimonoxyd, und mit solchen aus der vierten oder fünften Gruppe, z. B. mit Eisen oder Wismuth, zu thun hat, kann man zur Trennung derselben die Fällung mit Schwefelwasserstoff aus angesäuerter Lösung ganz ersparen und zu der neutral gemachten Lösung gleich von Anfang Schwefelammonium im Ueberschuss setzen. Man erhält alsdann das Schwefeleisen etc. im Niederschlag, das Antimon etc. in einer Lösung, aus welcher es durch Zusatz einer Säure sogleich als Schwefelantimon gefällt wird. Man hat dabei den Vortheil, dass die

Flüssigkeit weniger verdünnt wird, als bei der Fällung mit Schwefelwasserstoffwasser, und dass die Operation schneller und bequemer auszuführen ist, als wenn man Schwefelwasserstoffgas einleitet. — Ferner mag hier nochmals darauf aufmerksam gemacht werden, wie ausserordentlich oft sich Anfänger durch Anwendung von verdorbenem oder zu schwachem Schwefelwasserstoffwasser, durch Hinzufügen einer zur Fällung unzureichenden Menge desselben oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine zu concentrirte, einen grossen Ueberschuss von Salzsäure oder Salpetersäure enthaltende Lösung ihre Arbeit erschweren. Man denke sich z. B. in einer sehr sauren Lösung Wismuth und Eisen neben einander. Leitet man Schwefelwasserstoffgas ein oder setzt man ein Paar Tropfen Schwefelwasserstoffwasser zu, so entsteht kein Niederschlag; die Gegenwart des grossen Ueberschusses von concentrirter Säure macht sein Entstehen unmöglich. Schliesst man nun, es sei kein durch Schwefelwasserstoff fällbares Metall zugegen, und geht zu der Fällung mit Schwefelammonium über, so bekommt man das Schwefelwismuth bei dem Schwefeleisen. Behandelt man diesen Niederschlag mit verdünnter Salzsäure, so bleibt ein schwarzer Rückstand; nichts liegt also näher, als auf Kobalt und Nickel zu schliessen. — Sobald man sich aber einmal auf diese Art vom rechten Weg entfernt hat, ist es für den Anfänger ausserordentlich schwierig, ja fast unmöglich, sich wieder zurecht zu finden. — Es ist kaum eine andere Klippe im ganzen Gange der Analyse, an welcher häufiger gescheitert wird, namentlich auch bei Anwendung von gasförmigem Schwefelwasserstoff, wobei so häufig unbeachtet bleibt, dass der Niederschlag in sehr sauren Lösungen nicht entstehen kann, wenn man nicht mit Wasser verdünnt. — Auch Arsensäure kann gar leicht übersehen werden, wenn man es unterlässt, die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs durch geeignetes Erwärmen hinlänglich zu unterstützen.

Das mangelhafte Auswaschen des durch Schwefelwasserstoff aus durch Salzsäure angesäuertem Lösung erhaltenen Niederschlages gibt ebenfalls oft Veranlassung zu Irrungen und zu ganz unnöthiger Verzögerung der Analyse. — Irrungen können entstehen, weil Schwefelquecksilber nur dann in erhitzter Salpetersäure unlöslich ist, wenn ihm keine Salzsäure mehr anhaftet, und unnöthige Weitläufigkeiten treten ein, wenn man den mangelhaft ausgewaschenen Niederschlag mit Schwefelammonium prüft, ob er darin ganz, gar nicht oder theilweise löslich ist. Man erkennt, dass man diese wichtige Entscheidung dann nicht zu treffen vermag, wenn dem Niederschlage noch Eisen-, Nickel- etc. Lösung anhaftet.

Nicht selten erhält man bei Behandlung der sauren Lösungen mit Schwefelwasserstoff, oder auch bei Zersetzung des zum Ausziehen etwa vorhandener Schwefelmetalle der sechsten Gruppe verwandten Schwefelammoniums durch Salzsäure, Niederschläge, die fast das Ansehen reinen Schwefels haben, bei denen man somit in Zweifel bleibt, ob sie überhaupt auf Metalle zu prüfen sind. In solchen Fällen kann man den Niederschlag zunächst mit Wasser auswaschen, trocknen und endlich zur Ent-

fernung des Schwefels mit Schwefelkohlenstoff behandeln, um so zu untersuchen, ob überhaupt dem Schwefel eine geringe Menge eines Schwefelmetalles beigemengt ist oder nicht.

Von den selteneren Elementen gehen in den in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff hervorgebrachten Niederschlag folgende als Schwefelverbindungen über:

Palladium, Rhodium, Osmium, Ruthenium, Iridium *), Molybdän, Tellur, Selen **).

Schwefelabscheidung durch Zersetzung des Schwefelwasserstoffs aber bewirken von den seltener vorkommenden Verbindungen namentlich folgende:

Die über dem Oxydul oder Chlorür stehenden Oxyde oder Chloride des Mangans und Kobalts, Vanadsäure (unter Blaufärbung der Flüssigkeit), salpetrige Säure, schweflige und unterschweflige Säure, unterchlorige und chlorige Säure, Bromsäure und Jodsäure.

Beim Behandeln des Niederschlages mit Schwefelammonium (Schwefelnatrium) lösen sich (mit Schwefelarsen, Schwefelantimon etc.) die Schwefelverbindungen des Iridiums, Molybdäns, Tellurs und Selens, während (mit dem Schwefelblei, Schwefelwismuth etc.) ungelöst bleiben die Schwefelverbindungen des Palladiums, Rhodiums, Osmiums und Rutheniums.

Zu §. 192.

Schmelzt man einen Niederschlag, welcher alle durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbaren Schwefelmetalle der sechsten Gruppe enthält, also aus denen des Zinns, Antimons, Arsens, Tellurs, Selens, Molybdäns, Golds, Platins und Iridiums besteht, so wie es im §. 192 vorgeschrieben, mit kohlen-saurem und salpetersaurem Natron und behandelt die Schmelze mit kaltem Wasser, so gehen mit der Arsensäure in Lösung über Tellursäure, Selensäure und Molybdänsäure, während mit dem Zinnoxid, antimon-sauren Natron, Gold und Platin auch das Iridium zurückbleibt.

Auf welche Art in Lösung und Niederschlag die selteneren Elemente entdeckt werden können, ergibt sich aus §. 135.

Zu §. 193.

Ausser der im Gange der Analyse angegebenen Methode zur Unterscheidung des Cadmiums, Kupfers, Bleies und Wismuthes führt auch folgende mit grosser Sicherheit zum Ziele. — Man setzt zu der salpetersauren Lösung kohlen-saures Natron, so lange noch ein Niederschlag entsteht, alsdann fügt man Cyankaliumlösung im Ueberschuss hinzu und erwärmt. Blei und Wismuth werden hierdurch vollständig als kohlen-saure Salze abgeschieden, Kupfer und Cadmium bekommt man als Cyankupfer-Cyankalium und Cyancadmium-Cyankalium in Lösung. Die ersteren können

*) Die Platinerzmetalle werden durch Schwefelwasserstoff schwer ausgefällt. Man muss andauernd und unter Erwärmen Gas einleiten, wenn der Zweck erreicht werden soll. — **) Wolfram und Vanad finden sich in dem Niederschlage nicht, wenn er durch Fällung einer sauren Lösung mit Schwefelwasserstoff erhalten worden ist; sie könnten nur dann hier vorhanden sein, wenn die Flüssigkeit erst mit Schwefelammonium, dann mit Säure im Ueberschuss versetzt worden wäre, in welchem Falle dann aber auch die Schwefelmetalle des Nickels und Kobalts sich bei denen der fünften und sechsten Gruppe befinden würden.

durch Schwefelsäure leicht getrennt werden, die letzteren scheidet man, indem man der Lösung ihrer Cyanverbindungen in Cyankalium Schwefelwasserstoff im Ueberschuss zusetzt, erwärmt und zur Wiederlösung etwa mit niedergefallenen Schwefelkupfers nochmals etwas Cyankalium hinzufügt. Ein darin unlöslicher gelber Niederschlag von Schwefelcadmium lässt Cadmium erkennen. Zum Filtrat fügt man Salzsäure, ein schwarzer Niederschlag von Schwefelkupfer zeigt Kupfer an.

Hat man Grund, in dem Niederschlage, welcher die Schwefelverbindungen der fünften Gruppe enthält, die Schwefelmetalle des Palladiums, Rhodiums, Osmiums oder Rutheniums neben Schwefelkupfer, Schwefelwismuth etc. zu vermuthen, so kann man also verfahren:

Man schmelzt ihn mit Kalihydrat und chloresurem Kali, erhitzt, zuletzt zum Glühen, und behandelt die erkaltete Schmelze mit Wasser. Sie enthält osmiumsaures und ruthensaures Kali und ist durch letzteres tief gelb gefärbt. Neutralisirt man sie vorsichtig mit Salpetersäure, so scheidet sich schwarzes Ruthenoxyd aus, setzt man zum Filtrat mehr Salpetersäure und destillirt, so geht Osmiumsäure über. Der beim Behandeln der Schmelze mit Wasser gebliebene Rückstand, in Wasserstoff gelinde geglüht (wobei etwa anwesendes Cadmium entweichen könnte) und mit verdünnter Salpetersäure vorsichtig behandelt, lässt Rhodium und Palladium zurück, während sich Kupfer, Blei etc. lösen. Durch Königswasser lässt sich alsdann das Palladium lösen, während das Rhodium zurückbleibt. In Betreff weiterer Prüfung der so geschiedenen Metalle verweise ich auf §. 124. — Auf Quecksilber ist, wenn man obiges Verfahren einschlägt, eine besondere Portion des Schwefelmetallniederschlages zu prüfen.

Zu §. 194.

Denkt man sich in der Flüssigkeit, welche von dem in der sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschlag abfiltrirt ist, alle noch nicht gefällten Elemente, so müssen, wenn man die Flüssigkeit nach Zusatz von Salmiak mit Ammon neutralisirt und Schwefelammonium im Ueberschuss zusetzt, folgende Elemente in den Niederschlag übergehen:

- a. Als Schwefelverbindungen: Kobalt, Nickel, Mangan, Eisen, Zink, Uran, Thallium, Indium;
- b. als Sauerstoffverbindungen: Aluminium, Beryllium, Thorium, Zirkonium, Yttrium, Terbium, Erbium, Cer, Lanthan, Didym, Chrom, Titan, Tantal, Niob *) (Ilmen **).

Vermuthet man nun in dem Niederschlage einige von den selteneren Elementen, so dürfte das folgende Verfahren für viele Fälle wohl das empfehlenswerthe sein.

1. Man trocknet den grössten Theil des ausgewaschenen Niederschlages, röstet ihn in einem Porzellantiegel und schmelzt ihn sodann im Platintiegel mit *saurem schwefelsaurem Kali* andauernd; die erkaltete Schmelze weicht man mit kaltem Wasser auf und digerirt längere Zeit damit ohne zu erwärmen. Man filtrirt die Lösung von dem Rückstand ab.

Der Rückstand, welcher die Säuren des Tantals und Niobs enthält, auch Kie-
selsäure sowie etwas ungelöstes Eisen- und Chromoxyd enthalten kann, liefert, mit Natronhydrat und etwas chloresurem Kali geschmolzen, eine Masse, welche mit

*) Von der niobigen Säure können hier nur die geringen Mengen sein, die bei der anfänglichen Ausfällung durch Salzsäure sich wieder lösen. — **) Die Existenz des Ilmeniums ist in neuester Zeit von Marignac wiederum bekämpft worden (Archiv. des sciences de la Biblioth. univers. Janvier 1866).

verdünnter Natronlauge aufgeweicht, chromsaures und kieselsaures Kali in Lösung übergehen lässt, während tantalsaures und niobigsures Natron (weil in Natronlauge unlöslich) mit dem Eisenoxyd zurückbleiben. Nach Entfernung des Natronüberschusses behandelt man wiederholt mit einer sehr verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron, worin sich das niobigsure Natron weit leichter als das tantalsaure löst. In Betreff weiterer Prüfung vergl. §. 104. 11 und 12.

Die saure Lösung, welche alle übrigen Basen etc. der dritten und vierten Gruppe enthält, behandelt man mit Schwefelwasserstoff, um das Eisenoxyd zu reduciren, verdünnt stark und erhitzt, während man Kohlensäure einleitet, andauernd zum Kochen. Scheidet sich hierbei ein Niederschlag aus, so ist derselbe auf Titansäure zu prüfen, möglichenfalls kann derselbe auch etwas Zirkonerde enthalten.

Das Filtrat concentrirt man durch Eindampfen unter Zusatz von etwas Salpetersäure, fälle mit *Ammon*, löse den abfiltrirten und ausgewaschenen Niederschlag wieder in Salzsäure und fälle nochmals mit *Ammon*. Man erhält so Zink, Mangan, Nickel und Kobalt fast vollständig in Lösung, während die Erden mit Eisenoxyd, Indiumoxyd, Uranoxyd und Chromoxyd zurückbleiben. Man löst den Niederschlag neuerdings mit Salzsäure und fügt ohne Erhitzung *concentrirte Kalilauge* zu. Hierdurch erhält man Chromoxyd, Thonerde und Beryllerde in Lösung, während die anderen Erden mit dem Eisenoxyd, Indiumoxyd und Uranoxyd gefällt werden. Verdünnt und kocht man die alkalische Lösung andauernd, so bleibt Thonerde (die dann durch Salmiak gefällt werden kann) gelöst, während Chromoxyd und Beryllerde niederfallen. Man schmelzt den Niederschlag mit kohlensaurem Natron und chloresurem Kali und trennt Beryllerde und Chromsäure in der Art, wie man Thonerde und Chromsäure zu trennen pflegt (§. 103).

Der Niederschlag, welcher das Eisenoxyd, Indiumoxyd, Uranoxyd und die in Kali unlöslichen Erden enthält, kann auch noch Chromoxyd und unter Umständen, z. B. wenn Yttererde und Ceroxyd zugegen sind, auch noch Thonerde und Beryllerde enthalten. Man löst ihn in Salzsäure, entfernt einen zu grossen Ueberschuss von Salzsäure durch Verdampfen, verdünnt, fügt *kohlensauen Baryt* hinzu und lässt kalt 4 bis 6 Stunden stehen.

Der hierdurch entstandene Niederschlag enthält das Eisenoxyd, Indiumoxyd, etwa noch vorhandene Thonerde, möglichenfalls zurückgebliebenes Chromoxyd und das Uranoxyd. Letzteres ist von den ersteren, nach Wiederlösung in Salzsäure, mittelst überschüssigen doppelt kohlensauen Natrons zu trennen; den Niederschlag aber prüft man spectralanalytisch auf Indium, durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und chloresurem Kali auf Chrom.

Das von dem durch kohlensauen Baryt entstandenen Niederschlag getrennte Filtrat befreit man zunächst durch Schwefelsäure von Baryt, concentrirt stark durch Abdampfen, macht mit Kali genau neutral (die Reaction sei eher sauer als alkalisch), fügt *neutrales schwefelsaures Kali* in Krystallen zu, kocht und lässt alsdann 12 Stunden stehen. Man filtrirt und wäscht zunächst mit einer Lösung von neutralem schwefelsaurem Kali aus. Das Filtrat enthält den Theil der Beryllerde, welcher oben der Lösung durch Kali entgangen sein kann, ferner Yttererde (nebst Erbium- und Terbiumoxyd); sie werden aus der Lösung durch *Ammon* gefällt und können leicht durch Behandeln mit einer concentrirten warmen Lösung von *Oxalsäure*, worin die Beryllerde löslich ist, während die Oxalate der Yttererde, des Erbium- und Terbiumoxyds zurückbleiben, getrennt werden. Der Niederschlag der schwefelsauren Kali-Doppelsalze wird jetzt mit Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure wiederholt ausgekocht, wobei das schwefelsaure Zirkonerde-Kali ungelöst bleibt, während Thonerde und die Ceroxyde in Lösung übergehen, daraus durch *Ammon* gefällt und durch die §. 104 angeführten Reactionen erkannt werden können.

2. Von dem Reste des Niederschlages prüfe man ein Theilchen spectralanalytisch auf Thallium (und zugleich auf Indium). Zur sicheren Auffindung des

Thalliums löse man einen Theil des Niederschlages in kochender verdünnter Salzsäure, behandle die Lösung mit schwefliger Säure, bis vorhandenes Eisenoxyd reducirt ist, stumpe die freie Säure fast vollständig mit Ammon ab und prüfe mit Jodkalium. Ein etwa entstehender Niederschlag ist jedenfalls spectralanalytisch näher zu prüfen.

Zu §§. 195 — 198.

Die Flüssigkeit, welche von dem durch Schwefelammonium hervorgebrachten Niederschlag abfiltrirt worden ist, kann nicht nur die alkalischen Erden und Alkalien, sondern auch noch etwas Nickel, ferner Vanad- und den Theil der Wolframsäure enthalten, welcher anfänglich durch Salzsäure nicht ausgefällt worden ist. Die drei letzteren sind als im Schwefelammonium-Ueberschuss gelöste Schwefelmetalle vorhanden und fallen als solche nieder, wenn man die Flüssigkeit mit Salzsäure eben ansäuert. Filtrirt man den Niederschlag ab, wäscht ihn aus, trocknet, schmelzt mit kohlensaurem Natron und Salpeter und behandelt die Schmelze mit Wasser, so bleibt das Nickeloxydul zurück, während sich vanadinsaures und wolframsaures Kali lösen. Aus dieser Lösung kann die Vanadsäure durch festes Chlorammonium, die Wolframsäure durch Abdampfen mit Salzsäure und Behandeln des Rückstandes mit Wasser abgeschieden und beide dann näher untersucht werden (§. 113. d und §. 135. c).

Was in Betreff der Auffindung des Lithiums, Cäsiums und Rubidiums hier erwähnt werden könnte, findet sich bereits bei der Analyse der Mineralwasser (258) und (259).

Zu §. 203.

Zieht man die seltener vorkommenden Elemente mit in Betracht, so erweitert sich der Kreis der Stoffe bedeutend, welche beim Behandeln einer zu untersuchenden Substanz mit Wasser, Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser unlöslich zurückbleiben können. Es sind namentlich die folgenden, welche theils überhaupt, theils im geglühten Zustande oder in gewissen Verbindungen sich als unlöslich oder langsam und schwerlöslich in Säuren erweisen:

Beryll-, Thor- und Zirkonerde, die Ceroxyde, Titansäure, Tantalssäure, niobige Säure und Niobsäure (Ilmensäure*), Molybdänsäure und Wolframsäure, Rhodium, Iridium, Osmium-Iridium, Ruthenium.

Ist man nun im Gange der Analyse bei (208) angelangt, so schmelze man die silber-, blei- und schwefelfreie Substanz mit kohlensaurem Natron unter Zusatz von etwas Salpeter, ziehe wiederholt mit heissem Wasser aus, schmelze den etwa ungelöst gebliebenen Rückstand in einem Silbertiegel mit Kalihydrat und Salpeter andauernd und behandle neuerdings wiederholt mit Wasser. Die alkalischen Lösungen, welche man getrennt untersuchen oder auch vereinigen kann, können enthalten Beryllerde, einen Theil der Titansäure, Tantalssäure, Niobsäuren, Molybdän- und Wolframsäure, Osmiumsäure, Ruthensäure und einen Theil vorhandenen Iridiums.

Schmelzt man den bei den vorigen Operationen ungelöst gebliebenen Rückstand mit saurem schwefelsaurem Kali, so können sich beim Behandeln der Schmelze mit Wasser Thor- und Zirkonerde, die Ceroxyde, der Rest der Titansäure und das Rhodium lösen.

Bliebe nochmals ein Rückstand, so könnte derselbe von der Aufschliessung entgangenen Platinerzmetallen herrühren und würde am besten mit Chlornatrium gemengt und im Chlorstrom geglüht.

*) Vergl. die Anmerkung auf S. 395.

Was die Trennung und Unterscheidung der einzelnen in die verschiedenen Lösungen übergeführten Elemente betrifft, so ist darüber das Erforderliche in den Zusätzen zu den §§. 189 bis 198, sowie im dritten Abschnitte der ersten Abtheilung mitgetheilt worden.

Zu §. 204.

Die Analyse der Cyanverbindungen ist in gewissen Fällen nicht ganz leicht, besonders ist es zuweilen schwierig, nur erst zu finden, dass man überhaupt mit einer solchen zu thun hat. Beachtet man jedoch die Erscheinungen beim Glühen der Substanz (8), sowie, ob sich beim Kochen mit Salzsäure ein Geruch nach Blausäure entwickelt (35), so wird man über die Anwesenheit einer Cyanverbindung im Allgemeinen in der Regel nicht lange im Zweifel sein.

Man hat nun vor Allem ins Auge zu fassen, dass die in der Pharmacie u. s. w. vorkommenden unlöslichen Cyanverbindungen zwei ganz verschiedenen Classen angehören. Es sind nämlich entweder einfache Cyanverbindungen, oder es sind Verbindungen von Metallen mit Ferrocyan oder einem anderen von diesen zusammengesetzten Radicales.

Die einfachen Cyanverbindungen werden alle durch Kochen mit concentrirter Salzsäure in Chlormetalle und Cyanwasserstoffsäure zerlegt. Ihre Analyse ist daher niemals schwierig. Die Ferrocyanverbindungen etc. jedoch, auf welche sich der in §. 204 angegebene Gang auch eigentlich allein bezieht, erleiden durch Säuren so verwickelte Zersetzungen, dass ihre Analyse auf diese Art nicht leicht gelingt. — Weit einfacher gestaltet sich stets ihre Zersetzung durch Kali oder Natron. Dasselbe scheidet nämlich das mit dem Ferrocyan oder überhaupt mit dem zusammengesetzten Radical verbundene Metall als Oxyd ab, indem es an dasselbe seinen Sauerstoff abgibt und als Metall mit den Radicales zu löslichem Ferrocyanalkalium etc. in Verbindung tritt. — Im Ueberschuss des Kalis sind nun aber mehrere Oxyde löslich, als Bleioxyd, Zinkoxyd etc. Kocht man daher z. B. das Ferrocyanzinkkalium mit kaustischem Kali, so löst es sich gänzlich auf; wir können annehmen, dass in der Lösung Ferrocyanalkalium, und Zinkoxyd in Kali gelöst, vorhanden sind. Fügten wir zu dieser Lösung eine Säure, so bekämen wir, wie natürlich, unseren ursprünglichen Niederschlag von Ferrocyanzinkkalium wieder und hätten somit durch die Operation nichts erreicht. Wir leiten also, um diesem Uebel vorzubeugen, in die alkalische Lösung Schwefelwasserstoff (aber nicht bis die Lösung danach riecht, sondern nur bis zur vollständigen Ausfällung der vorhandenen fällbaren Oxyde). Durch den Schwefelwasserstoff werden alle schweren Metalle, welche sich als Oxyde in Kali gelöst befinden, in Schwefelmetalle verwandelt. Die in Kali unlöslichen, als Schwefelblei, Schwefelzink etc., scheiden sich aus, die in alkalischen Schwefelmetallen löslichen, als Schwefelzinn, Schwefelantimon etc., bleiben gelöst. Um auch ihre Anwesenheit nicht zu übersehen, säuert man daher die Flüssigkeit an und leitet nöthigenfalls noch Schwefelwasserstoff ein.

In der von den Oxyden und Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit hat man jetzt noch die Metalle, welche mit Cyan zusammengesetzte Radicale bilden, ausserdem kann Thonerde zugegen sein, denn diese muss sich bei der anfänglichen Behandlung mit Aetzlauge als Thonerdealkali gelöst haben und ist später nicht abgeschieden worden. Endlich hat man in dieser Flüssigkeit noch auf anderweitige Säuren zu prüfen. Es ist daher vorgeschrieben, die Lösung in 2 Theile zu theilen, den einen auf Säuren, den anderen aber auf Thonerde und diejenigen Metalle zu prüfen, welche mit Cyan zusammengesetzte Radicale bilden. Bei dem vorgeschriebenen Erhitzen dieses Theiles mit concentrirter Schwefelsäure werden alle Cyanverbindungen in der Art zersetzt, dass die Metalle als schwefelsaure Salze im Rückstande bleiben (H. Rose *).

Will man in einfachen oder zusammengesetzten Cyanverbindungen nur auf Basen prüfen und zu dem Ende die Cyanverbindung zerstören, so genügt es, dieselben geradezu im gepulverten Zustande in einem Platingefässe mit concentrirter Schwefelsäure, die mit ein wenig Wasser verdünnt worden ist, zu übergiessen und darin so lange und so stark zu erhitzen, bis fast alle freie Schwefelsäure verjagt worden ist. Die rückständige Masse besteht aus schwefelsauren Salzen, die man in Salzsäure und Wasser löst.

Die Ursache endlich, dass man auch bei mit Wasser völlig ausgewaschenen Ferrocyan- etc. Verbindungen doch auf Alkalien prüfen muss, liegt darin, dass mit unlöslichen Ferrocyan- etc. Metallen sehr oft etwas Ferrocyan- etc. Alkalimetall niederfällt und durch Auswaschen sich nicht entfernen lässt.

*) Zeitschrift für analyt. Chem. 1. 194.