

Zweiter Abschnitt.

Die Reagentien.

§. 19.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

A. Reagentien auf nassem Wege.

I. Einfache Lösungsmittel.

II. Säuren und Halogene.

a. Sauerstoffsäuren.

b. Wasserstoffsäuren und Halogene.

c. Sulfosäuren.

III. Basen und Metalle.

a. Sauerstoffbasen.

b. Sulfobasen.

IV. Salze.

a. Der Alkalien.

b. Der alkalischen Erden.

c. Der Oxyde der Schwermetalle.

V. Farbstoffe und indifferente Pflanzensubstanzen.

B. Reagentien auf trockenem Wege.

I. Aufschliessungs- und Schmelzmittel.

II. Löthrohrreagentien.

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

A. Reagentien auf nassem Wege.

I. Einfache Lösungsmittel.

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

§. 20.

1. Wasser (H₂O).

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

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

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

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

§. 21.

2. Alkohol ($C_4 H_6 O_2$).

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

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

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

§. 22.

3. Aether ($C_4 H_5 O$),
4. Chloroform ($C_2 H Cl_3$),
5. Schwefelkohlenstoff (CS_2).

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

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

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

II. Säuren und Halogene.

§. 23.

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

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

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

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

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

a. Sauerstoffsäuren.

§. 24.

1. Schwefelsäure (HO , SO_3).

Man gebraucht

a. Concentrirte käufliche, sogenannte englische, Schwefelsäure,

b. Concentrirte reine Schwefelsäure.

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

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

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

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

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

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

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

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

§. 25.

2. Salpetersäure (HO, NO_3).

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

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

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

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

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

§. 26.

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

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

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

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

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

§. 27.

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

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

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

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

b. Wasserstoffsäuren und Halogene.

§. 28.

1. Chlorwasserstoffsäure (HCl).

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

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

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

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

§. 29.

2. Chlor (Cl) und Chlorwasser.

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

Fresenius, qualitative Analyse.

4

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

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

§. 30.

3. Königswasser.

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

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

§. 31.

4. Kieselfluorwasserstoffsäure (SiFl_2 , HFl).

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

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

c. Sulfosäuren.

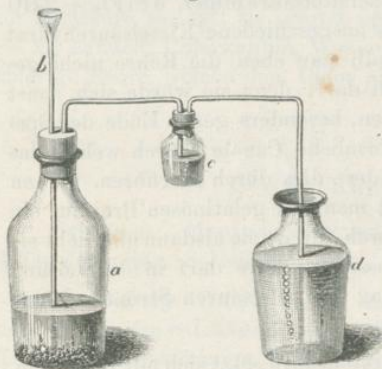
§. 32.

1. Schwefelwasserstoff (HS).

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

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

Fig. 27.



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

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

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

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

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

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

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

Fig. 29.

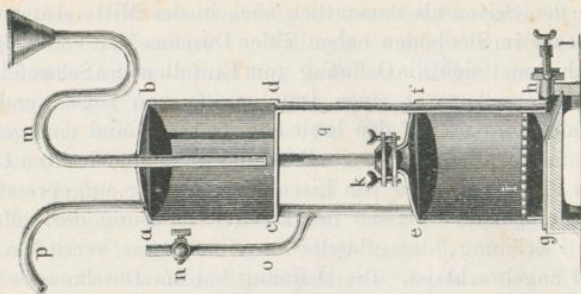
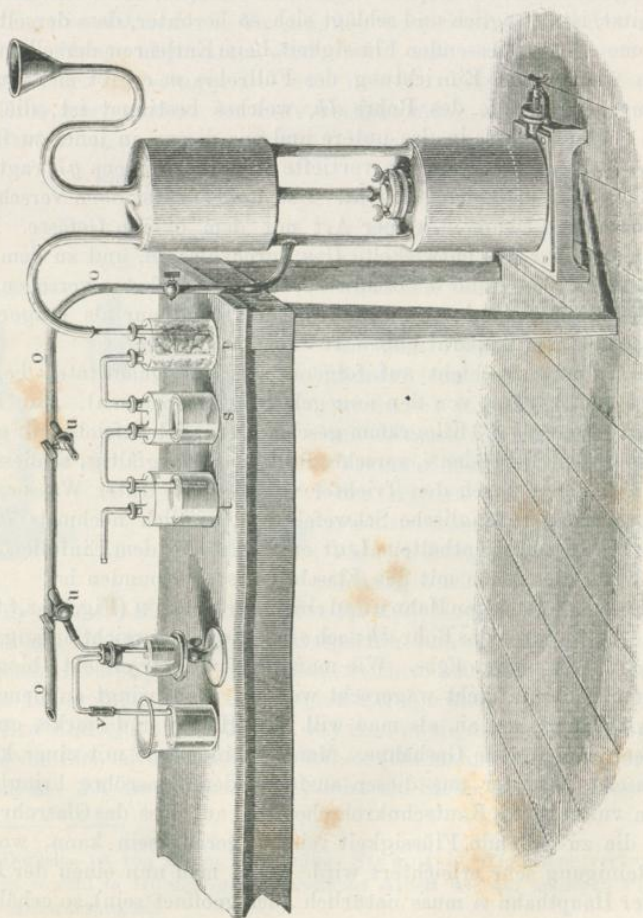


Fig. 28.



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

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

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

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

Fig. 30.



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

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

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

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

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

III. Basen und Metalle.

§. 33.

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

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

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

a. Sauerstoffbasen.

α. Alkalien.

§. 34.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

§. 35.

2. Ammon (NH_4O).

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

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

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

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

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

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

β. Alkalische Erden.

§. 36.

1. Baryt (BaO).

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

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

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

§. 37.

2. Kalk (CaO).

Man gebraucht

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

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

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

γ. Schwere Metalle und Oxyde derselben.

§. 38.

1. Zink (Zn).

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

2. Eisen (Fe).

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

3. Kupfer (Cu).

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

§. 39.

4. Wismuthoxydhydrat (BiO_3, HO).

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

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

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

b. Sulfobasen.

§. 40.

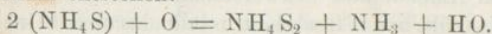
1. Schwefelammonium (NH_4S).

Man gebraucht

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

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

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



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

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

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

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

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

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

§. 41.

2. Schwefelnatrium (NaS).

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

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

IV. S a l z e.

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

Fresenius, qualitative Analyse.

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

a. Salze der Alkalien.

§. 42.

1. Schwefelsaures Kali (KO, SO_3).

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

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

§. 43.

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

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

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

§. 44.

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

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

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

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

§. 45.

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

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

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

§. 46.

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

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

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

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

§. 47.

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

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

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

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

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

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

§. 48.

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

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

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

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

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

§. 49.

8. Salpetrigsaures Kali (KO, NO_3).

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

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

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

§. 50.

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

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

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

§. 51.

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

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

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

§. 52.

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

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

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

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

§. 53.

12. Chlorammonium oder Salmiak (NH_4Cl).

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

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

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

§. 54.

13. Cyankalium (K Cy).

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

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

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

*) Wobei Blausäure entweicht.

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

§. 55.

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

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

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

§. 56.

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

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

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

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

§. 57.

16. Rhodankalium oder Schwefelcyanalium

(K, C₂NS₂ oder K, CyS₂).

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

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

b. Salze der alkalischen Erden.

§. 58.

1. Chlorbaryum (BaCl + 2 aq.).

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

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

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

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

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

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

§. 59.

2. Salpetersaurer Baryt (BaO , NO_5).

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

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

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

§. 60.

3. Kohlensaurer Baryt (BaO , CO_2).

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

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

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

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

§. 61.

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

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

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

§. 62.

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

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

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

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

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

§. 63.

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

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

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

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

c. Salze der Oxyde der Schwermetalle.

§. 64.

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

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

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

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

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

§. 65.

2. Eisenchlorid ($\text{Fe}_2 \text{Cl}_3$).

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

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

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

§. 66.

3. Salpetersaures Silberoxyd (AgO , NO_5).

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

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

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

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

§. 67.

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

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

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

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

§. 68.

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

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

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

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

§. 69.

6. Quecksilberchlorid (HgCl).

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

Fresenius, qualitative Analyse.

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

§. 70.

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

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

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

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

§. 71.

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

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

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

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

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

§. 72.

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

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

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

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

§. 73.

10. Natrium-Palladiumchlorür (NaCl , PdCl).

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

§. 74.

11. Goldchlorid (AuCl_3).

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

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

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

V. Farbstoffe und indifferente Pflanzensubstanzen.

§. 75.

1. Reagenspapiere:

a. Blaues Lackmuspapier.

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

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

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

β. Geröthetes Lackmuspapier.

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

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

γ. Georginenpapier.

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

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

δ. Curcumapapier.

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

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

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

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

2. Indigolösung.

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

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

B. Reagentien auf trockenem Wege.

I. Aufschliessungs- und Zersetzungsmittel.

§. 76.

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

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

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

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

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

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

§. 77.

2. Barythydrat (Ba O, HO).

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

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

§. 78.

3. Fluorcalcium (CaFl).

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

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

§. 79.

4. Salpetersaures Natron (NaO, NO_3).

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

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

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

§. 80.

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

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

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

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

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

II. Löthrohrreagentien.

§. 81.

1. Kohlensaures Natron (NaO, CO_2).

Bereitung. Siehe oben §. 46.

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

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

§. 82.

2. Cyankalium (KCy).

Seine Bereitung und Prüfung siehe oben §. 54.

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

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

§. 83.

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

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

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

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

§. 84.

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

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

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

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

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

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

§. 85.

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

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

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

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