

Erster Abschnitt.

Praktisches Verfahren,
allgemeiner Gang.

I. Einleitende Prüfung*).

§. 175.

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

A. Der zu untersuchende Körper ist fest.

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

§. 176.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

18

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

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

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

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

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

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

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

β. Die heisse Perle ist nicht gefärbt:

19

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

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

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

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

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

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

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

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

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

§. 177.

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

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

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

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

Nach Beendigung der vorläufigen Prüfung schreitet man zur Auf-
lösung nach §. 181 (42).

§. 178.

B. Der zu untersuchende Körper ist eine Flüssigkeit.

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

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

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

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

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

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

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

§. 179.

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

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

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

Erste Classe. In Wasser lösliche Körper.

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

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

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

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

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

§. 180.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

B. Der Körper ist ein Metall oder eine Metalllegirung.

§. 181.

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

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

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

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

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

III. Eigentliche Untersuchung.

Einfache Verbindungen ***).

A. In Wasser lösliche Körper.

Auffindung der Base †).

§. 182.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Bemerkung zu (58) und (59).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Einfache Verbindungen.

A. In Wasser lösliche Körper. Auffindung der Säure.

1. Einer anorganischen.

§. 183.

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

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

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

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

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

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

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

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

Man geht zu (76) über.

b. Es entsteht ein Niederschlag.

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

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

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

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

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

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

Einfache Verbindungen.

A. In Wasser lösliche Körper. Auffindung der Säure.

II. Einer organischen.

§. 184.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Einfache Verbindungen.

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

Auffindung der Base *).

§. 185.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Einfache Verbindungen.

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

Auffindung der Säure.

I. Einer anorganischen.

§. 186.

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

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

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

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

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

Einfache Verbindungen.

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

II. Einer organischen.

§. 187.

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

Einfache Verbindungen.

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

Auffindung der Base und der Säure.

§. 188.

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

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

1. Freier Schwefel muss bei der vorläufigen Prüfung bereits erkannt worden sein.
2. Kohle ist in der Regel schwarz, in Königswasser unlöslich, auf Platinblech, welches man von unten mit dem Löthrohr erhitzt, stets verbrennlich, liefert, mit Salpeter verpufft, kohlen saures Kali.
3. Man übergiesst eine geringe Menge der Substanz mit Schwefel- 99
 ammonium.

a. Sie wird schwarz: deutet auf die Anwesenheit eines Blei- oder Silbersalzes.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Zusammengesetzte Verbindungen *).

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

Auffindung der Basen **).

§. 189 ***).

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

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

I. Man hat eine rein wässerige Lösung.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2. Die wässrige Lösung reagirte alkalisch.

104

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

III. Man hat eine salpetersaure Lösung.

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

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

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

§. 190 *).

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

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

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

2. Es entsteht ein Niederschlag:

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

b. *Er ist gefärbt*.

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

*) Vergleiche hierzu die Bemerkungen im dritten Abschnitte.

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

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

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

§. 191 *).

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

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

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

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

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

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

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

§. 192 *).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

§. 193 *).

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

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

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

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

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

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

*) Vergleiche hierzu die Bemerkungen im dritten Abschnitte.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

§. 194 **).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Fresenius, qualitative Analyse.

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

§. 195 *).

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

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

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

*) Vergl. hierzu die Bemerkungen im dritten Abschnitte.

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

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

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

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

b. *Es entsteht durch Gypslösung ein Niederschlag.*

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

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

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

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

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

§. 196.

(Prüfung auf Magnesia.)

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

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

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

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

§. 197.

(Prüfung auf Kali und Natron.)

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

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

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

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

§. 198.

(Prüfung auf Ammon.)

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

Zusammengesetzte Verbindungen.

A. 1. In Wasser lösliche Körper.

Auffindung der Säuren).*

I. Bei Abwesenheit organischer Säuren.

§. 199.

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

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

*) Vergleiche hierzu die Erklärung im dritten Abschnitte.

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

- b. Es entsteht ein Niederschlag. Man verdünnt die Flüssig- 174
keit und setzt Salzsäure, beziehungsweise Salpetersäure, zu; löst
sich der Niederschlag nicht oder nicht ganz, so ist Schwefel-
säure vorhanden.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Zusammengesetzte Verbindungen.

A. 1. In Wasser lösliche Körper.

Auffindung der Säuren.

II. Bei Anwesenheit organischer Säuren.

§. 200.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Zusammengesetzte Verbindungen.

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

Auffindung der Säuren.

I. Bei Abwesenheit organischer Säuren.

§. 201.

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

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

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

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

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

Zusammengesetzte Verbindungen.

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

Auffindung der Säuren.

II. Bei Anwesenheit organischer Säuren.

§. 202.

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

Zusammengesetzte Verbindungen.

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

Ausmittlung der Basen, Säuren und nichtmetallischen Elemente.

§. 203 *).

Unter dieser Rubrik sind folgende Körper und Verbindungen aufzuführen:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

α. Ein Theilchen prüft man auf Schwefelsäure.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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