

Zweiter Abschnitt.

Praktisches Verfahren

in besonderen Fällen.

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

§. 204.

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

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

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

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

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

Man unterwerfe sie folgender Behandlung:

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

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

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

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

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

II. Analyse der Silicate.

§. 205.

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

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

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

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

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

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

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

A. Durch Säuren zersetzbare Silicate.

§. 206.

a. Durch Salzsäure oder Salpetersäure*) zerlegbare.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

B. Durch Säuren nicht zersetzbare Silicate*).

§. 207.

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

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

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

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

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

2. *Nachweisung der Alkalien.*

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

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

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

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

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

C. Durch Säuren theilweise zersetzbare Silicate.

§. 208.

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

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

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

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

III. Analyse natürlicher Gewässer.

§. 209.

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

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

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

§. 210.

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

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

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

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

a. *Untersuchung des Niederschlages.*

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

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

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

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

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

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

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

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

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

B. Untersuchung der Mineralwasser.

§. 211.

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

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

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

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

1. Untersuchung des Wassers.

a. Arbeiten an der Quelle.

§. 212.

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

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

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

b. Arbeiten im Laboratorium.

§. 213.

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

Fresenius, qualitative Analyse.

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

1. Ermittlung der in grösserer Menge vorhandenen Bestandtheile.

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

2. Ermittlung der in geringerer Menge vorhandenen fixen Bestandtheile.

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

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

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

a. Prüfung auf Phosphorsäure.

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

b. Prüfung auf Fluor.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

bb. Die kleinere Portion prüft man auf Lithion.

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

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

3. Ermittlung der in äusserst kleiner Menge vorhandenen Bestandtheile.

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

258

259

- auszuscheiden beginnen. Enthält das Mineralwasser kein kohlen-saur-es Natron, so fügt man zuvor solches zu und zwar in solcher Menge, dass die Reaction deutlich alkalisch wird. Man filtrirt nach dem Eindampfen die Lösung ab, wäscht den Niederschlag aus, ohne die Washwasser mit dem ersten Filtrate zu vereinigen, und untersucht:
- a. Den Niederschlag nach dem für Sinterabsätze anzugebenden Verfahren, §. 214.
 - b. Die Lösung versetzt man mit Salzsäure bis sauer, erhitzt, fällt vorhandene Schwefelsäure eben mit Chlorbaryum aus, filtrirt, verdampft das Filtrat zur Trockne, digerirt den Rückstand mit Alkohol von 90 Proc. und verfäht mit der Lösung zur Prüfung auf Cäsium und Rubidium nach §. 93, letzter Absatz. Den in Weingeist unlöslichen Rückstand löst man mit Wasser und versetzt die concentrirte heisse Lösung mit Ammon bis zum Vorwalten. Entsteht dadurch ein Niederschlag, so filtrirt man ab, die klar gebliebene oder filtrirte, heisse, freies Ammon enthaltende Lösung versetzt man mit Jodkalium. Entsteht sogleich oder nach längerem Stehen ein Niederschlag, so filtrirt man denselben ab und prüft ihn spectralanalytisch auf Thallium.
2. Man prüft eine Probe des ursprünglichen Wassers nach (241) auf 260 salpetrige Säure. Enthält das Wasser Schwefelwasserstoff, so entfernt man denselben zuvor durch sehr vorsichtigen Zusatz von etwas schwefelsaurem Silberoxyd (unter keinen Umständen darf Silbersalz in Lösung bleiben).

2. Untersuchung der Sinterabsätze.

§. 214.

1. Man digerirt eine grosse Portion (etwa 200 Grm.) des von Unreinig- 261 keiten durch Auslesen, Absieben, Schlämmen etc. und von anhängenden löslichen Salzen durch Auswaschen befreiten Ockers oder Sinters mit Wasser und Salzsäure (Aufbrausen: Kohlensäure), bei ganz mässiger Wärme, bis sich alles Lösliche gelöst hat, verdünnt, lässt erkalten, filtrirt ab und wäscht den Rückstand aus.

a. Untersuchung des Filtrats.

- a. Man erhitzt den grössten Theil des Filtrates auf 70° C., leitet 262 in die Flüssigkeit andauernd und auch noch während des Erkalstens Schwefelwasserstoff. Man lässt alsdann an einem mässig warmen Orte so lange stehen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff nur noch schwach ist und filtrirt ab.

Nach dem Auswaschen und Trocknen entfernt man den gröss- 263 ten Theil des freien Schwefels durch Digestion und Auswaschen

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

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

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

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

β. Eine Probe der salzsauren Lösung verdünnt man stark, versetzt mit Chlorbaryum und lässt zwölf Stunden an einem warmen Orte stehen. Weissner Niederschlag: Schwefelsäure.

b. *Untersuchung des Rückstandes.* Derselbe besteht in der Regel 266 aus Sand, Kieselsäurehydrat, Thon und organischen Materien, kann aber auch schwefelsauren Baryt und Strontian enthalten. Man kocht ihn zunächst mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron, um das Kieselsäurehydrat zu lösen, und behandelt ihn dann auf dem Filter mit etwas verdünnter Salzsäure, um etwa vorhandenen Baryt und Strontian unter Zurücklassung etwa vorhandenen Thons und Sandes aufzunehmen. Die Lösung prüft man nach (255) auf Baryt und Strontian.

2. Auf Fluor prüft man am besten eine besondere Portion des Ockers 267 oder Sinters. Man glüht denselben (bei welcher Gelegenheit sich auch organische Materien zu erkennen geben), röhrt ihn dann mit Wasser an, setzt Essigsäure zu bis zur sauren Reaction, verdampft, bis alle Essigsäure verjagt ist, und verföhrt überhaupt nach (252).

3. Man kocht den Ocker oder Sinter andauernd mit concentrirter Kali- 268 oder Natronlauge und filtrirt ab.

a. Einen Theil des Filtrats säuert man mit Essigsäure an, fügt Ammon zu, filtrirt den Niederschlag von Thonerde- und Kieselsäurehydrat, der in der Regel entsteht, nach 12 Stunden ab, setzt wieder Essigsäure zu bis sauer, dann eine Lösung von neutralem essigsaurem Kupferoxyd. Entsteht ein bräunlicher Niederschlag, so ist derselbe quellsatzsaures Kupferoxyd. Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit kohlensaurem Ammon, bis die grüne Farbe sich in eine blaue verwandelt hat, und erwärmt. Entsteht ein bläulich-grüner Niederschlag, so ist er quellsaures Kupferoxyd.

b. Im Falle man Arsen gefunden hat, verwendet man den Rest der alkalischen Flüssigkeit, um festzustellen, ob dasselbe im Sinter als arsenige oder als Arsensäure vorhanden ist (vergl. §. 134. 9).

Analyse der Acker- oder Walderde.

§. 215.

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

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

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

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

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

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

Die Untersuchung zerfällt demnach in folgende vier Abtheilungen.

1. Bereitung des Wasserauszugs und Untersuchung desselben.

§. 216.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2. Bereitung des Säureauszuges und Untersuchung desselben.

§. 217.

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

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

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

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

§. 218.

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

4. Untersuchung der organischen Bestandtheile des Bodens *).

§. 219.

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

a. Untersuchung der in Wasser löslichen organischen Substanzen.

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

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

b. *Behandlung mit kohlensaurem Alkali.*

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

c. *Behandlung mit kaustischem Alkali.*

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

V. Auffindung anorganischer Körper bei Gegenwart von organischen.

§. 220.

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

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

§. 221.

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

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

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

- a. Er ist fettig. Man entfernt das Fett durch Aether und verfährt mit etwaigem Rückstande nach §. 175.
 - b. Er ist harzartig. Man wendet statt des Aethers Alkohol oder auch beide nach einander an.
 - c. Er ist von anderer Natur, z. B. Holzfaser etc.
 - α. Man trocknet und glüht einen Theil in einem Porzellan- oder Platingefäss bis zur gänzlichen oder theilweisen Einäscherung, erwärmt den Rückstand mit Salzsäure und etwas Salpetersäure, verdünnt mit Wasser und prüft die Lösung nach (109); einen etwaigen Rückstand aber nach §. 203.
 - β. Man behandelt eine zweite Portion zur Prüfung auf schwere Metalle und auf Säuren genau nach den (283) angegebenen Methoden. — (Durch das in α eingeschlagene Verfahren verflüchtigen sich nämlich nicht allein etwa vorhandene Quecksilberverbindungen, sondern es kann sich auch Arsen, Cadmium, Zink etc. verflüchtigen.)
 - γ. Den Rest prüft man durch Zusammenreiben mit Kalkhydrat auf Ammon.
 3. Der Körper gestattet seiner Beschaffenheit nach kein Filtriren, überhaupt keine Trennung des Gelösten von dem Ungelösten. 285
- Man schlägt in dem Falle dasselbe Verfahren ein, welches in (284) für den in Wasser unlöslichen Rückstand vorgeschrieben ist.
- In Betreff der nach (284) c. α. auszuführenden Verkohlung ist es häufig zweckmässig, die bei schwacher Hitze verkohlte Masse mit Wasser auszukochen, die Lösung für sich zu prüfen, den Rückstand auszuwaschen, weiter einzuäschern und die Asche ebenfalls zu untersuchen.

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

§. 222.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

§. 223.

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

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

A. Verfahren zur Auffindung ungelöster arseniger Säure.

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

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

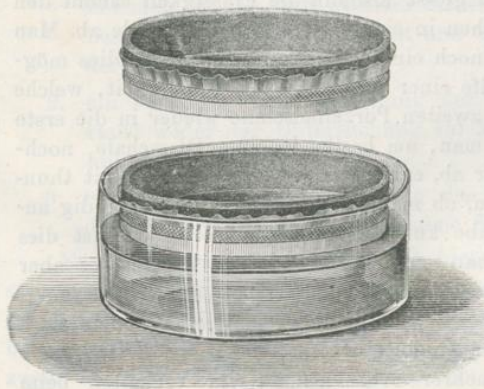
2. Ist der Gegenstand der Untersuchung ein Magen, so entleert man dessen Inhalt in eine Porzellanschale, stülpt denselben um, und untersucht a. die Magenwandungen auf kleine, weisse, harte, sandige Körnchen. Häufig sind die Stellen, an denen sie sitzen, geröthet; oft sitzen sie fest in der Haut. b. Von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

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

§. 224.

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

Fig. 40.



*) Vergl. §. 8.

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

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

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

§. 225.

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

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

Das Verfahren zerfällt in folgende Abtheilungen **):

1. Entfärbung und Auflösung.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

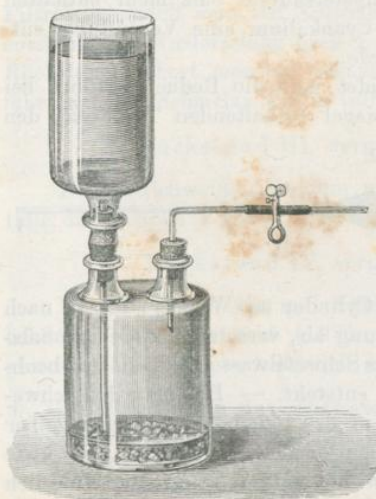
des Filters, spritzt den Niederschlag mit möglichst wenig Wasser vollständig in ein untergestelltes Kölbchen ab, fügt zu der Flüssigkeit, in welcher er suspendirt ist, erst Ammon, dann etwas gelbliches Schwefelammonium, lässt einige Zeit in gelinder Wärme digeriren und filtrirt alsdann, sofern ein unlöslicher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

7. Reduction des Schwefelarsens.

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

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

Fig. 41.



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

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

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

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

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

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

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

Fig. 42.



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

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

a. Rückstand I, vergl. (290).

303

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

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

b. Rückstand II, vergl. (292).

304

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

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

c. Rückstand III, vergl. (298).

305

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

d. Rückstand IV, vergl. (299).

306

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

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

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

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

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

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

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

II. Verfahren zur Ausmittlung der Blausäure.

§. 226.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

III. Verfahren zur Ausmittlung des Phosphors.

§. 227.

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

A. Auffindung unoxydirten Phosphors.

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

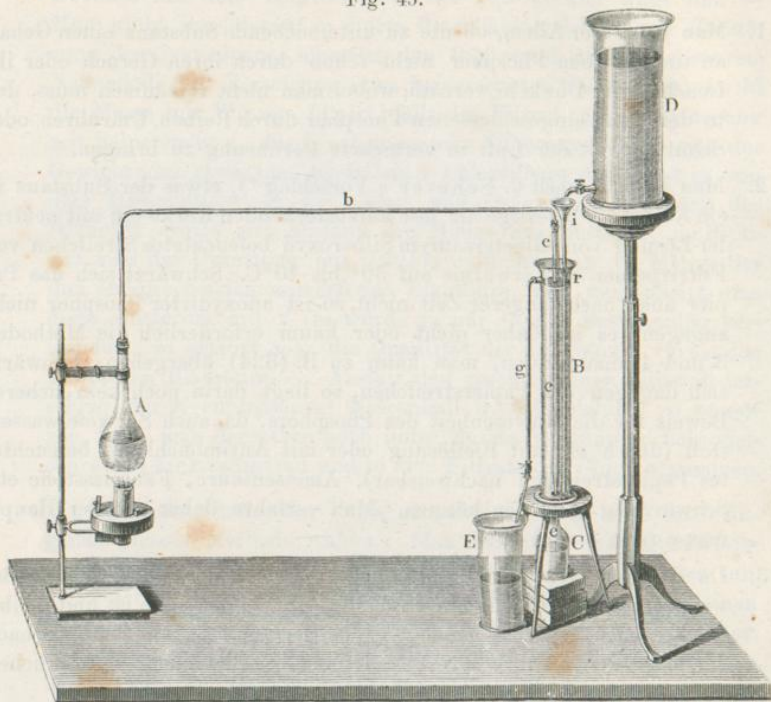
Man versetzt die zu prüfende Substanz mit Wasser und etwas Schwefelsäure und unterwirft sie in dem Kolben *A* (Fig. 43 a. f. S.) der Destillation. Mit dem Kolben bringt man ein Entbindungsrohr *b* in Verbindung und dieses mit einem gläsernen Kühlrohre *ccc*, welches durch den Boden des Cylinders *B*,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

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

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

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

Fig. 43.



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

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

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

Leuchten bei der Destillation zeigt, dem auszustellenden Gutachten beigefügt.

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

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

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

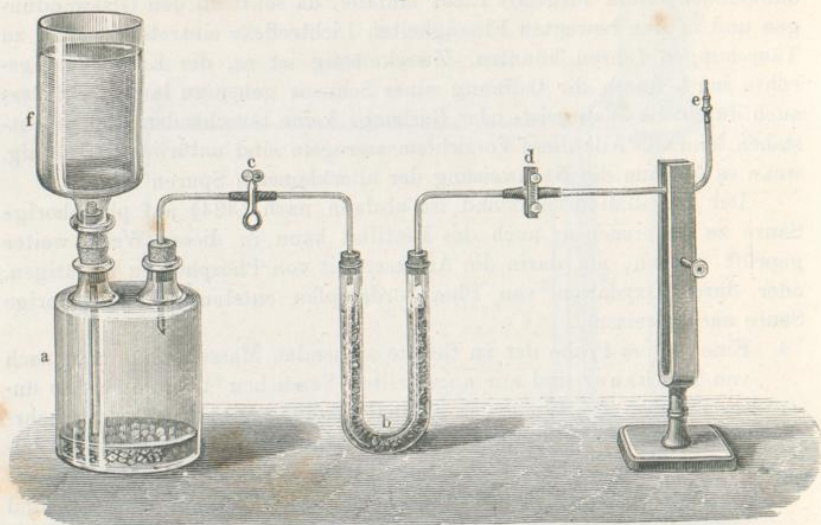
Einen etwa entstandenen Niederschlag filtrire man durch ein mit 321 verdünnter Salpetersäure und Wasser wohl ausgewaschenes Filter und wasche ihn mit Wasser aus. Zur Nachweisung darin enthaltenen Phosphorsilbers dient die von Blondlot verbesserte Methode von Dusart ***). Statt des am angeführten Orte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

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

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

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

Fig. 44.



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

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

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

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

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

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

B. Auffindung von phosphoriger Säure.

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

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

§. 228.

A. Darstellung der Asche.

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

B. Untersuchung der Asche.

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

a. *Untersuchung des in Wasser löslichen Antheils.*

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

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

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

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

b. *Untersuchung des in Salzsäure löslichen Antheils.*

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

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

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

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

2. Man versetzt einen Theil der ursprünglichen Lösung mit kohlen- 332
saurem Natron, so lange sich der entstehende Niederschlag beim Um-
rühren wieder löst, dann mit essigsaurem Natron und etwas Essig-
säure. Hierdurch entsteht in den meisten Fällen ein weisser Nie-
derschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd, dem unter Umstän-
den etwas phosphorsaure Thonerde beigemengt sein kann. Man
filtrirt ihn ab, wäscht ihn aus, erhitzt ihn mit reiner Kalilauge, fil-
trirt und prüft das Filtrat durch Ansäuern mit Salzsäure und Er-
wärmen mit Ammon auf Thonerde. Ist die von dem (nur oder
der Hauptsache nach aus phosphorsaurem Eisenoxyd bestehenden)
Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit röthlich, so ist mehr Eisenoxyd
vorhanden, als der Phosphorsäure entspricht; ist sie farblos, so fügt man
tropfenweise Eisenchlorid zu, bis die Flüssigkeit röthlich erscheint.
(Die Menge des so entstehenden Niederschlages von phosphorsaurem
Eisenoxyd gestattet eine Schätzung der vorhandenen Phosphor-
säure.) Man erhitzt zum Kochen (sollte hierdurch die Flüssigkeit
nicht farblos werden, so müsste noch etwas essigsaures Natron zu-
gefügt werden), filtrirt heiss ab, versetzt das Filtrat, nach Zusatz
von Ammon, mit gelblichem Schwefelammonium in einem zu ver-
schliessenden fast ganz angefüllten Kolben, filtrirt einen nach län-
gerem Stehen etwa entstandenen Niederschlag ab, prüft ihn nach
(141) auf Mangan und Zink (welches letztere sich ausnahmsweise
findet), die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit aber, wie üblich,
auf Kalk, (dem noch etwas Strontian beigemischt sein kann und
welcher daher nach Seite 114 darauf zu prüfen ist) und Magnesia
(330).
3. Den Rest der mit Wasser erschöpften Asche prüft man auf Fluor
nach §. 146. 6.

c. *Untersuchung des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes.*

Der in Salzsäure unlösliche Rückstand enthält:

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

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