

Dritter Abschnitt.

Erklärung des praktischen Verfahrens, Zusätze und Bemerkungen zu demselben.

I. Bemerkungen zur einleitenden Prüfung.

Zu §§. 175 — 178.

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

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

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

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

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

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

Zu §§. 179 — 181.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

III. Bemerkungen zur eigentlichen Untersuchung.

Zu §§. 182 — 204.

A. Allgemeine Uebersicht und Erklärung des analytischen Ganges.

a. Auffindung der Basen.

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

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

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

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

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

1. Salzsäure,

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

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

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

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

2. *Schwefelwasserstoff*,

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

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

3. *mit Schwefelammonium* (beziehungsweise *Schwefelnatrium*),

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

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

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

4. *Schwefelammonium,*

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

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

5. *kohlensaures Ammon*

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

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

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

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

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

b. Auffindung der Säuren.

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

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

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

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

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

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

1. Chlorbaryum,

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

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

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

2. *salpetersaures Silberoxyd,*

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

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

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

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

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

3. *Chlorcalcium* im Ueberschuss und Salmiak,

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

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

4. *Eisenchlorid*

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

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

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

B. Besondere Bemerkungen und Zusätze zum Gange der Analyse.

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

Zu §. 189.

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

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

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

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

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

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

Zu §§. 190 und 191.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Zu §. 192.

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

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

Zu §. 193.

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

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

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

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

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

Zu §. 194.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Zu §§. 195 — 198.

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

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

Zu §. 203.

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

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

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

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

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

*) Vergl. die Anmerkung auf S. 395.

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

Zu §. 204.

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

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

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

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

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

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

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