Dritter Abschnitt.

Erkennung, Abscheidung und quantitative Bestimmung der einfachen Körper und ihrer wichtigeren Verbindungen.

Erste Gruppe.

Nicht metallische Körper.

1. Chlor und Salzsäure.

Erkennung. a) Durch salpetersaures Silberoxyd. Es giebt einen weissen, in Wasser und Salpetersäure unauflöslichen, in Aetzammoniakflüssigkeit aber löslichen Niederschlag, der sich auf Zusatz von Salpetersäure aus der Ammoniaklösung vollständig wieder abscheidet.

b) Durch salpetersaures Quecksilberoxydul. Es entsteht ein ähnlicher, weisser Niederschlag, der jedoch durch Ammoniakflüssigkeit zersetzt wird und schwarzes Quecksilberoxydul absondert.

c) Durch Indigolösung. Freies Chlor bewirkt Entfärbung; ist Salzsäure vorhanden, so erfolgt erst beim Zusatz von etwas chlorsaurem Kali und nachherigem Kochen Entbindung von Chlor und Entfärbung. In Wasser unlösliche Chloride werden erst durchs Kochen oder Glühen mit kohlensaurem Natron zersetzt und das lösliche Natriumchlorid sodann mit den beiden erstgenannten Reagenzien, nachdem die Lösung durch Salpetersäure schwach sauer gemacht worden ist, geprüft.

Die Chloride sind grösstentheils schmelzbar, was man in pyrochemischen Glasröhren ermittelt. Einige sind flüchtig und mehrere werden durchs Glühen reducirt, wie Gold- und Platinchlorid. Die in Wasser und Salpetersäure auflöslichen werden durch salpetersaures Silber zersetzt.

Beim Erwärmen der Chlormetalle mit Schwefelsäure und Manganhyperoxyd entwickelt sich Chlorgas.

Quantitative Bestimmung. a) Des freien Chlors: Man lässt es durch Ammoniak absorbiren, macht hierauf die Flüssigkeit mit Salpetersäure sauer und fällt durch salpetersaures Silber.

b) In gleicher Weise wird das Chlor in den in Wasser löslichen Chloriden bestimmt.

c) Der in Wasser unlöslichen Chloride: z. B. des Chlorsilbers und des Quecksilberchlorürs: Ersteres wird durchs Glühen mit kohlensaurem Natron im Porzellantiegel zersetzt. Es wird metallisches Silber abgeschieden, das man wiegt und von dem angewandten Chlorsilber subtrahirt, wodurch man die Quantität des Chlors bekömmt. Das gebildete Chlornatrium wird durch Wasser gelöst, das noch

dabei befindliche kohlensaure Natron mit Salpetersäure übersäuert, und aus der ganzen Lösung hierauf das Chlor als Chlorsilber gefällt und berechnet.

Das Quecksilberchlorür wird durch Digestion mit Kalilösung zerlegt, worauf man die Flüssigkeit mit Salpetersäure übersäuert, durch salpetersaures Silber zersetzt und das erhaltene Chlorsilber auf Chlor berechnet.

Genau genommen muss das Chlorsilber in einem tarirten Schälchen geschmolzen, hierauf gewogen und auf Chlor berechnet werden. Man bekömmt aber ein ebenso genaues Resultat, wenn man bei kleinen Quantitäten dasselbe nur im Wasserbade scharf trocknet, indem das kleine Uebergewicht einen Ersatz für die beim Sammeln des Präcipitats fast unvermeidlichen geringen Verluste giebt.

143,77 Gewichtstheile Chlorsilber enthalten **35,47** Chlor und entsprechen **36,47** wasserfreier Salzsäure.

2. Brom.

Erkennung und quantitative Bestimmung. Wenn das Brom für sich allein, oder als Bromwasserstoffsäure, oder als ein lösliches oder unlösliches Bromid vorkömmt, so wird genau so wie bei der Erkennung und Bestimmung des Chlors verfahren.

186,69 Gewichtstheile Bromsilber entsprechen **78,39** Brom.

Das Bromsilber unterscheidet sich durch eine weit geringere Löslichkeit in Aetzammoniakflüssigkeit vom Chlorsilber, so dass man es da, wo es nicht auf absolute Genauigkeit ankömmt, von Letzterem durch Ammoniakflüssigkeit scheidet.

Selten findet sich das Brom und seine Verbindungen frei von Chlor und Chlorverbindungen. Die quantitative Bestimmung in solchen Fällen ist schwierig; man experimentirt dann nach Rose oder Berzelius in folgender Art:

Trennung des Chlors von Brom und quantitative Bestimmung der beiden Körper. Man fällt die beiden Körper aus der Lösung durch salpetersaures Silberoxyd, schmilzt das Gemeng von Brom- und Chlorsilber, zersetzt eine abgewogene Menge davon durch Chlorgas und wiegt wieder. Das Gewicht der jetzt nur aus Chlorsilber bestehenden Masse beträgt nun weniger als das frühere Gemeng von Chlor- und Bromsilber, da Letzteres durch das Chlor zersetzt, das Brom verjagt und Chlorsilber gebildet wurde, dessen Atomgewicht kleiner als das Atomgewicht des Bromsilbers ist. Der Gewichtsunterschied zwischen dem Gemenge von Chlor- und Bromsilber und dem daraus durch die Behandlung mit Chlor gebildeten Chlorsilber wird jetzt mit der Zahl **1,826** multiplizirt, wodurch man das Gewicht des Broms bekömmt, das durch das Chlor aus dem Gemeng von Brom- und Chlorsilber ausgetrieben worden war. Die Rechnung beruht darauf, dass sich die Brommenge zu jenem Gewichtsunterschied verhält, wie das Atomgewicht des Broms zur Differenz des Atomgewichtes des Broms und Chlors.

Die Menge des Chlors findet man, wenn man die Silbermenge in dem zuletzt erhaltenen Chlorsilber, welche auch in dem Gemenge von

Chlor- und Bromsilber enthalten ist, von diesem Gemenge subtrahirt, wodurch man das gemeinschaftliche Gewicht des Chlors und Broms bekömmt, von welchem man das der berechneten Menge Brom abzieht. Ein Beispiel in Zahlen mag das complicirte Verfahren erläutern. Angenommen, man habe ein Gemeng von 1 Aequiv. Chlor und 1 Aequiv. Brom in der Flüssigkeit, so beträgt

1) das Gewicht des durch salpetersaures Silberoxyd gefällten Gemengs aus Chlor- und Bromsilber 330,46 Gran.
2) Die ganze Quantität mit Chlorgas behandelt, wodurch das Brom verjagt und dessen Silber in Chlorsilber verwandelt wird, so dass der ganze Rückstand nur Chlorsilber enthält, wird jetzt 287,54 Gran wiegen.
3) Subtrahirt man dieses Gewicht von dem Gesammtgewichte des angewandten Gemenges aus Brom- und Chlorsilber und multiplizirt hierauf die Differenz mit 1,826, so erlangt man das Gewicht des verjagten Broms.
   (330,46 — 287,54 = 42,92 × 1,826 = 78,36 = Brom).
4) Die Silbermenge in 287,54 Chlorsilber beträgt 216,6 Gran.
5) Subtrahirt man diese Zahl vom Totalgewichte des angewandten Gemengs von Chlor- und Bromsilber, so drückt die Differenz das Gewicht des darin vorhandenen Chlors und Broms aus.
   (330,46 — 216,6 = 113,86 = Brom und Jod).
6) Wird nun endlich davon die schon oben gefundene Gewichtsmenge des Broms subtrahirt, so drückt der Rest die Quantität des Chlors aus (113,86 — 78,36 = 35,5).

Die Rechnung hätte also 78,36 Brom und 35,5 Chlor ergeben, Zahlen die nur in Folge der bei der Rechnung sich unvermeidlich ergebenden Differenzen, nahe mit den Atomgewichten der beiden Körper übereinstimmen.

Was die Umwandlung des Bromsilbers in Chlorsilber betrifft, so ist sie nicht so leicht als sie anfangs erscheint und wird dergestalt bewerkstelligt, dass man über Chlorcalcium geleitetes trocknes Chlor in eine Kugelröhre leitet, in welcher das Bromsilber mittelst einer Weingeistlampe im Schmelzen erhalten wird. Rose Analyt. Chemie II. 116.

Nach Berzelius reducirt man das Gemeng von Brom- und Chlorsilber durch ein Stückchen Zink oder Eisen, das man auf die geschmolzene und mit durch einige Tropfen Salzsäure angesäuertem Wasser übergossene Masse legt. Nach 24 Stunden ist die Reduction erfolgt, worauf man das reduzirte Silber sammelt, auswäscht und wiegt und endlich berechnet, wie viel Chlor erforderlich sein würde, um dieses Silber in Chlorsilber zu verwandeln. Der Unterschied von diesem und dem Gemenge von Chlor- und Bromsilber wird nun genommen und in gleicher Weise wie oben berechnet.

Das Brom kann auch aus seinen Verbindungen beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Manganhyperoxyd in einem kleinen Retörtchen ausgetrieben werden. Es sammelt sich in braunrothen Dämpfen, die sich zu einer hyacinthrothen im Wasser untersinkenden Flüssigkeit condensiren, in der Vorlage an.

3. Jod.

Erkennung. a) Durch Chlorpalladium, welches einen schwärzlichen Niederschlag giebt, den man nach 24stündiger Ruhe (beim Vorkommen kleiner Quantitäten z. B. in Mineralwassern) sondert, bei sehr gelinder Wärme trocknet, hierauf mit Ammoniakflüssigkeit übergiesst und zu der entstandenen Lösung, die ein ammoniakalisches Jodpalladiumsalz enthält, Stärkekleister und Salpetersäure in geringem Ueberschusse giebt. Es entsteht sogleich eine violette Färbung, selbst wenn die Quantität des anwesenden Jods nur $^1/_{10000}$ Gran beträgt.

b) Durch salpetersaures Silberoxyd. Es bewirkt einen in verdünnter Salpetersäure und in Ammoniakflüssigkeit unlöslichen gelben, an der Luft grau und missfarbig werdenden Niederschlag.

c) Durch Salpetersäure. Sie zersetzt die Jodmetalle, scheidet Jod ab, welches beim Zusatz von Amylonkleister denselben blau färbt, oder wenn die Abscheidung aus einem in Wasser löslichen Jodmetalle statt hatte, auf Zusatz von Kleister eine blaue Flüssigkeit bildet.

d) Lösliche Jodmetalle werden in ihrer wässrigen Lösung mit Salpetersäure versetzt und mit Kleister geprüft, unlösliche aber kann man auch mit Schwefelsäure und Manganhyperoxyd oder mit saurem schwefelsaurem Kali erhitzen, wo sich Jod in violetten Dämpfen abscheidet, die sich krystallinisch in dem vordern Theile einer hiezu angewendeten pyrochemischen Glasröhre verdichten und weiter geprüft werden.

2) Quantitative Bestimmung. a) Es wird ähnlich dem Chlor durch salpetersaures Silber bestimmt, und wie dieses behandelt. 234,86 Gran Jodsilber entsprechen 126,56 Gran Jod.

Man findet bei der quantitativen Bestimmung des Jods dasselbe vorher an Kalium oder Natrium, so dass man Jodkalium oder Jodnatrium in der Lösung hat. Bei Anwesenheit von kohlensaurem Natron oder Kali, neutralisirt man diese erst nach der Fällung durch salpetersaures Silber mit verdünnter Salpetersäure, nicht vorher, weil sonst etwas Jod abgeschieden werden würde.

b) Unlösliche Jodmetalle löst man etweder in Salpetersäure und fällt sodann das Jod durch salpetersaures Silber, oder man schmilzt dieselben mit dem S. 24 Artlkel „kohlensaures Natron" angeführten Gemeng von kohlensaurem Kali und Natron zusammen, wodurch Jodkalium und Jodnatrium neben einem kohlensauren Metalloxyde gebildet werden. Erstere werden sodann durch Wasser gelöst und gesondert und nachdem die Lösung vorsichtig mit Salpetersäure abgestumpft worden ist, durch salpetersaures Silber zersetzt.

c) Man kann unlösliche Jodmetalle auch durch Schwefelsäure zersetzen, aus der Quantität des erhaltenen neutralen schwefelsauren Metalloxyds die Gewichtsmenge des Metalls berechnen und den Verlust, der sich nach Subtraction des Metallgewichts vom angewandten Gewichte des Jodmetalls herausstellt, als Jod betrachten.

Trennung des Jods vom Chlor.

Man fällt Jod und Chlor aus der Lösung durch salpetersaures Silberoxyd und trennt das Chlorsilber vom Jodsilber durch Ammoniakflüssigkeit. Jodsil-

ber ist, wenn auch nicht ganz unauflöslich, doch sehr schwerlöslich in dieser Flüssigkeit und es wird dadurch ein der Wahrheit sehr nahe kommendes Resultat erhalten. Das gelöste Chlorsilber wird wieder durch Salpetersäure aus der Ammoniaklösung abgeschieden und die Präcipitate nun weiter, wie bereits früher angezeigt worden, behandelt. Man kann auch das Gemeng der beiden Jodmetalle schmelzen, durch einen Strom von Chlorgas zersetzen und so verfahren, wie bei der Trennung des Chlors von Brom angeführt wurde.

Nach Fuchs trennt man Jod von Chlor leichter, wenn man die Lösung ihrer Verbindungen mit Kali oder Natron durch eine Auflösung von Chlorsilber in einem Ueberschusse von Ammoniakflüssigkeit zersetzt, wodurch nur Jodsilber gefällt wird, während das Chlorsilber im Momente seiner Entstehung sich in dem freien Ammoniak löst.

4. Fluor und Fluorwasserstoffsäure.

Erkennung. Das Fluor giebt seine Gegenwart stets durch das Aetzen des Glases zu erkennen. Uebergiesst man eine Fluorverbindung mit concentrirter Schwefelsäure in einem Uhrschälchen, dessen Glasfläche mit Wachs überzogen wurde und an einigen Stellen wieder davon mit einer Nadel oder einem andern Instrumente entblösst worden war, so erscheinen nach einiger Zeit diese Stellen angefressen, geätzt oder wenigstens matt, da durch die Schwefelsäure das Fluormetall zersetzt wurde, dessen Fluor nun mit dem Silicium und Kalium des Glases zusammentrat und so eine partielle Zerstörung des Glases bewirkte. Man kann auch das Fluormetall in einem Platintiegel mit Schwefelsäure zusammen bringen und denselben mit einer Glasplatte bedecken, die bei Anwesenheit von Fluor matt wird oder angefressen erscheint.

Quantitative Bestimmung. Man zersetzt das Fluormetall im Platintiegel durch Schwefelsäure, wiegt das geglühte neutrale schwefelsaure Salz, berechnet die Quantität des darin enthaltenen Metalls und subtrahirt dessen Gewicht von dem angewandten Gewichte des Fluormetalls, wo die Differenz die Quantität des Fluors ausdrückt. Es ist jedoch nothwendig, dass man hiezu ein wasserfreies Fluormetall anwende, oder vorher seinen Wassergehalt bestimme.

5. Schwefel und Schwefelwasserstoff.

Erkennung. Der frei vorkommende Schwefel wird an seiner Schmelzbarkeit, Brennbarkeit und dem charakteristischen Geruch der sich dabei bildenden schwefligen Säure erkannt.

Schwefelwasserstoff wird durch sein Verhalten zu Metallauflösungen und durch den Geruch entdeckt.

Schwefelmetalle werden zum Theil durch Salzsäure zersetzt und dabei Schwefelwasserstoffgas entwickelt, oder wo dies nicht der Fall ist, schweflige Säure, wenn dieselben auf Kohle vor dem Löthrohre, oder auch in einer an beiden Enden offenen Glasröhre geglüht werden.

Schmilzt man ein Schwefelmetall mit etwas kohlensaurem Natron vor dem Löthrohre zusammen, legt sodann das Korn auf ein blankes

Kupfer- oder Silberblech und befeuchtet es mit Wasser, so zeigen sich rasch braunrothe Flecke auf den Metallen von entstandenem Schwefelkupfer oder Schwefelsilber herrührend, indem das durchs Schmelzen gebildete Schwefelnatrium in seiner wässrigen Lösung durch die Metallfläche zersetzt wird.

Quantitative Bestimmung. Man verwandelt den Schwefel, im Fall er sich nicht vollkommen rein absondern und wiegen lässt, durch Salpetersäure oder Königswasser in Schwefelsäure, fällt diese mit einem löslichen Barytsalze, wäscht den erhaltenen schwefelsauren Baryt mit Wasser aus, trocknet, erhitzt ihn bis zum Rothglühen, und berechnet endlich aus seinem Gewichte die Quantität der Schwefelsäure und aus dieser die Menge des Schwefels.

116, 84 Gran wasserfreier schwefelsaurer Baryt enthält 40, 15 Schwefelsäure und diese 16, 12 Schwefel.

Bestimmung des Schwefels in den Schwefelmetallen.

Schwefelmetalle werden in langhalsigen Kölbchen nach Massgabe der Umstände und wie bei den einzelnen Metallen besonders angeführt wird, durch rauchende oder auch nur durch concentrirte Salpetersäure, oder auch wohl durch Salpetersalzsäure, unter mässiger Erwärmung zersetzt, und der Schwefel zum Theil in Substanz abgeschieden, zum Theil oxydirt und in Schwefelsäure verwandelt. Lässt sich der abgeschiedene Schwefel sondern, so wird er für sich gewogen, die gebildete Schwefelsäure aber wird aus der klaren und nachher verdünnten Lösung durch Chlorbarium gefällt und wie Oben angegeben auf Schwefel berechnet.

Bei der Zersetzung und Oxydation der Schwefelmetalle durch rauchende oder concentrirte Salpetersäure hat man die Säure in kleinen Antheilen zuzusetzen und eine zu starke Erhitzung zu vermeiden, weil sonst leicht etwas von der Masse mechanisch mit hinweggeführt wird. Auf solche Weise werden z. B. die Verbindungen des Schwefels mit Kupfer, Kadmium, Zink, Eisen, Kobalt, Nickel, Mangan etc. zersetzt.

Mehrere Schwefelmetalle kann man auch durchs Glühen mit einem Gemenge aus gleichen Theilen kohlensaurem Natron und Salpeter zersetzen, indem man auf 1 Theil des Schwefelmetalls circa 6 Theile des Gemengs anwendet. Das Metall wird dadurch oxydirt und der Schwefel in Schwefelsäure verwandelt, die sich mit dem Natron zu schwefelsaurem Natron vereinigt. Man laugt mit Wasser aus, filtrirt und präcipitirt die Schwefelsäure durch Chlorbarium. Das Metalloxyd kann man ebenfalls in Salz- oder Salpetersäure lösen, und je nach seiner Individualität, quantitativ bestimmen.

Die Verbindungen des Schwefels mit den Alkali- und Erdmetallen werden durch verdünnte Salzsäure zersetzt und geben Schwefelwasserstoffgas aus. Von den übrigen Schwefelmetallen werden mit Leichtigkeit nur von concentrirter Salzsäure gelöst die des Eisens, Mangans, Kobalts, Nickels, Wismuths, Bleies, Kadmiums, Antimons und Zinns. Wenig oder gar nicht werden aber davon angegriffen die Verbindungen des Schwefels mit Kupfer, Silber, Quecksilber und Arsen.

Concentrirte Salpetersäure zersetzt, besonders unter Mitwir-

kung von Wärme, alle Schwefelmetalle, mit Ausnahme des Schwefelquecksilbers. Rauchende Salpetersäure wendet man wegen ihrer stürmischen Einwirkung zur quantitativen Bestimmung nicht gern, oder nur mit grosser Vorsicht an. Sie zersetzt alle Schwefelmetalle, auch das Schwefelquecksilber und verwandelt den Schwefel grösstentheils in Schwefelsäure.

Salpetersalzsäure, aus 3 Theilen Salzsäure und 1 Theil Salpetersäure bestehend, ist das beste Oxydationsmittel der Schwefelmetalle, und verwandelt den anfangs sich abscheidenden Schwefel bei fortgesetzter Digestion vollständig in Schwefelsäure, doch kann sie nur angewendet werden bei Schwefelmetallen, deren Metall mit Chlor ein in Wasser lösliches Chlorid bildet, also nicht bei Schwefelsilber und Schwefelblei.

Bestimmung des Schwefelwasserstoffgases.

Salpetersaures Silberoxyd, essigsaures Bleioxyd, Kupferchlorid oder schwefelsaures Kupferoxyd eignen sich hiezu am besten. Leitet man das Gas in eine der Lösungen von den genannten Salzen, oder setzt man sie einem Schwefelwasserstoffhaltigen Wasser zu, so wird das Schwefelhydrogen vollständig abgeschieden. Das erhaltene Schwefelmetall wird hierauf gesammelt, auf bereits beschriebene Weise zersetzt und sein Schwefelgehalt berechnet.

Unter den genannten Metallauflösungen verdient das Kupferchlorid vor den übrigen den Vorzug.

6. Selen.

Erkennung. Es charakterisirt sich durch seine bleigraue Farbe, seinen Metallglanz, seine Schmelzbarkeit und Brennbarkeit, wenn es stärker erhitzt wird, durch den Rettiggeruch beim Glühen seiner Verbindungen vor dem Löthrohre, seine Unlöslichkeit in Salzsäure und die rubinrothe Farbe im feinzerriebenen Zustande, oder wenn es aus einer Auflösung von seleniger Säure durch schweflige Säure, oder Zink etc. fein zertheilt abgeschieden worden ist. Seine wichtigern Verbindungen sind die mit Sauerstoff zu seleniger Säure und Selensäure, mit Wasserstoff zu Selenwasserstoffgas.

A. Selenige Säure.

Die selenige Säure erscheint im wasserhaltigen Zustande krystallisirt, im entwässerten weiss, fest und sublimirbar. Sie löst sich leicht in Wasser und Alkohol auf und wird durch Oxydation des Selens, durch rauchende Salpetersäure oder Königswasser erhalten. Mit den Alkalien bildet sie leichtlösliche, mit den Metalloxyden und Erden meistens schwerlösliche Salze, die jedoch in Salpetersäure und Salzsäure sich auflösen.

1) Die neutralen selenigsauren Alkalien geben mit Chlorbarium einen weissen Niederschlag von selenigsaurem Baryt, der unlöslich in Wasser, aber leichtlöslich in Salz- und Salpetersäure ist.
2) Schwefelwasserstoffgas fällt aus den sauren selenigsauren Salzen und der selenigen Säure, auch aus den in Salzsäure gelösten selenigsauren Erden, Schwefelselen mit citrongelber Farbe, das beim Erhitzen dunkler wird und fast zinnoberroth erscheint.

3) Dieselben Selenverbindungen werden durch schweflige Säure, oder besser noch durch schwefligsaure Alkalien zersetzt und Selen in Gestalt von rothen Flecken oder als zinnoberrothes Pulver abgeschieden. Ein Gleiches erfolgt auch, jedoch nicht so vollständig, wenn man Zink in eine sauer gemachte Lösung eines selenigsauren Salzes stellt, oder es mit seleniger Säure zusammenbringt.
4) Vor dem Löthrohre verbreitet die selenige Säure, wie ihre Salze, auf Kohle mit Kalinatronkohle in der Reductionsflamme geglüht, einen starken Geruch nach faulenden Rettigen.

B. Selensäure.

Die Selensäure bildet sich nur beim Glühen des Selens oder der selenigen Säure mit Kali oder Natron, oder besser mit Salpeter oder salpetersaurem Natron. Sie erscheint flüssig, farblos und in ihrem conzentrirtesten Zustande von 2,625 sp. G. Durch's Kochen mit Salzsäure wird sie unter Chlorentwickelung zu seleniger Säure reduzirt.

1) Chlorbarium und salpetersaurer Baryt geben mit Selensäure und selensauren Alkalien einen weissen, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag von selensaurem Baryt.
2) Schwefelwasserstoffgas präcipitirt die Selensäure und die selensauren Salze nicht.
3) Schweflige Säure und schwefligsaure Alkalien zersetzen die Selensäure nicht, weder im freien Zustande, noch in ihren Salzen. Wenn die Lösung derselben jedoch vorher durch's Kochen mit Salzsäure auf selenige Säure reduzirt worden war, so erfolgt die Fällung von Selen.
4) Vor dem Löthrohre zeigt die Selensäure mit ihren Salzen das bei der selenigen Säure angeführte Verhalten.

C. Selenwasserstoffgas.

Es ist eine farblose Gasart, die höchst giftig ist, einen faulenden Rettigen ähnlichen Geruch verbreitet und gegen die meisten Metallauflösungen sich wie Schwefelwasserstoffgas verhält, indem sie die Metalle als Selenmetalle abscheidet. Die Selenmetalle charakterisiren sich sogleich durch den unangenehmen Rettiggeruch, den sie vor dem Löthrohre entwickeln und unterscheiden sich dadurch wesentlich von den Schwefelmetallen.

Quantitative Bestimmung. Man digerirt die Lösung der selenigen Säure mit schwefligsaurem Kali, erhitzt sodann die Flüssigkeit, worauf sich das reduzirte Selen zusammenballt und nun auf einem Filter gesammelt, getrocknet, gewogen und auf selenige Säure berechnet werden kann.

Die Selensäure wird durch salpetersauren Baryt zu selensaurem Baryt gefällt, geglüht, gewogen und auf Selensäure berechnet.

a) Trennung des Selens von den Erden, Alkalien und den Oxyden des Eisens, Zinks, Mangans, Kobalts, Nickels und Chroms.

Man fällt aus der sauren Lösung der genannten Körper durch

Schwefelwasserstoffgas das Selen als Schwefelselen, oxydirt es hierauf durch rauchende Salpetersäure zu seleniger Säure und reduzirt diese, wie oben angeführt wurde, durch schwefligsaure Alkalien zu Selen.

Da die genannten Metalloxyde durch schweflige Säure aus ihren Auflösungen nicht geschieden werden, so kann man auch sogleich die Reduction des Selens durch ein schwefligsaures Alkali vornehmen und später zur Abscheidung der andern Körper nach den Methoden, die bei jedem derselben angeführt sind, schreiten.

b) Trennung des Selens von Metallen, die durch Schwefelwasserstoffgas auch aus sauren Lösungen gefällt werden, z. B. von Kupfer, Quecksilber, Silber, Kadmium, Blei und Wismuth.

Man sättigt die Lösung mit Ammoniak und fügt sodann Schwefelammonium im Uebermaass hinzu, wodurch die sämmtlichen Metalloxyde in Schwefelmetalle verwandelt und präcipitirt werden. Das Schwefelselen wird hiebei vom Schwefelammonium wieder gelöst, besonders wenn es damit einige Zeit digerirt wird, und endlich aus der von den andern unlöslichen Schwefelmetallen getrennten Flüssigkeit, nachdem man den ungelösten Rückstand mit Wasser ausgewaschen hat, dem man etwas Schwefelammonium zugemischt, durch Salzsäure oder Essigsäure wieder abgeschieden. Durch Königswasser oder rauchende Salpetersäure wird es nun zu seleniger Säure oxydirt und aus der Lösung derselben endlich, wie bereits angeführt wurde, das Selen durch schwefligsaure Alkalien abgeschieden.

39,63 Selen entsprechen 55,65 seleniger Säure oder 63,66 Selensäure.

7. Phosphor.

Erkennung. Der Phosphor, wenn er frei vorkömmt, lässt sich leicht an seinen charakteristischen Eigenschaften, an seiner Brennbarkeit, Schmelzbarkeit und seinem eigenthümlichen Geruch, den er an der Luft verbreitet, erkennen. Man hat ihn nur in sehr seltenen Fällen, etwa bei damit stattgefundenen Vergiftungen, oder bei Phosphormetallen nachzuweisen und zu bestimmen.

Quantitative Bestimmung. Die Phosphormetalle werden wie die Schwefelmetalle durch Salpetersäure oder Königswasser oxydirt und in phosphorsaure Metalloxyde verwandelt, worauf man die Phosphorsäure durch Bleioxyd oder Eisen, wie dies speciell beim Artikel „Phosphorsäure" angezeigt wird, bestimmt und die Quantität des Phosphors durch Berechnung ermittelt.

8. Karbon, Kohle, Kohlenstoff.

Erkennung. Die Kohle giebt sich durch ihre Farbe, Brennbarkeit, und ihre Unauflöslichkeit in Säuren und Alkalien zu erkennen, wenn sie isolirt oder mechanisch andern Körpern beigemengt vorkömmt. Das chemisch mit Sauerstoff, Wasserstoff, oder Stickstoff verbundene Karbon, wie dies in den organischen Substanzen sich findet, wird durch die Brenn-

barkeit der Substanzen und aus der Kohlensäure erkannt, die sich bildet, wenn dieselben in schicklichen Apparaten mit Kupferoxyd oder mit chromsaurem Kali gemengt, geglüht werden.

Quantitative Bestimmung. Frei vorkommende, oder unorganischen Körpern mechanisch beigemengte Kohle, wird durch den Gewichtsverlust, den solche Substanzen beim Glühen im Platintiegel unter dem Zutritt der Luft, oder unter Mitwirkung von salpetersaurem Ammoniak, erleiden, wie bei diesem Reagenz bereits bemerkt wurde, ermittelt.

Sind die Körper in Salzsäure löslich, so hinterbleibt ebenfalls die Kohle. Bei Anwendung von Salpetersäure muss die Säure verdünnt seyn; auch darf keine Wärme influiren, sonst wird die Kohle zu Kohlensäure oxydirt.

Am genauesten erfolgt die Bestimmung des Karbons, des freien wie des chemisch gebundenen, durchs Verbrennen mit Kupferoxyd zu Kohlensäure, die man entweder gasförmig aufsammelt und misst, oder in einer Kalilösung sich verdichten lässt und wiegt und aus ihrer Gewichtsmenge die Menge des Karbons berechnet.

9. Cyan und Hydrocyansäure.

Erkennung. Das Cyan erscheint im isolirten Zustande als ein farbloses Gas, von eigenthümlich durchdringendem Geruch, das angezündet mit violetter Flamme brennt und von Aetzkalilösung absorbirt wird. Es kömmt gewöhnlich mit Wasserstoff verbunden, als eine höchst giftige Säure, die Blausäure, oder mit Metallen verbunden, die Cyanmetalle bildend, vor.

Mehrere Cyanmetalle, z. B. Cyanquecksilber und Cyansilber, entlassen das Cyan gasförmig, wenn sie in mit Gasleitungsröhren versehenen pyrochemischen Glasröhren geglüht werden. Andere dagegen, wie die Cyanmetalle der Alkalien und alkalischen Erden, werden durchs Glühen nicht zersetzt; noch andere werden zwar zersetzt, allein sie geben ein Gemeng von Cyangas mit Stickgas aus und hinterlassen Gemenge von regulinischem Metall und höchst fein zertheilter Kohle.

Beim Behandeln mit Salzsäure werden die meisten Cyanmetalle in Chlormetalle und in Cyanwasserstoffsäure verwandelt. Durch Schwefelwasserstoffgas werden ebenfalls mehrere derselben zersetzt und aus ihren Auflösungen Cyanwasserstoffsäure und Schwefelmetalle erhalten.

Die Cyanwasserstoffsäure wird durch ihren bittermandelähnlichen Geruch, durch ihre höchst giftigen Wirkungen und durch ihr Verhalten zu mehreren Metallauflösungen erkannt.

Salpetersaures Silberoxyd bildet damit einen weissen, käsigen, am Lichte unveränderlichen, in kalter verdünnter Salpetersäure unauflöslichen, im Ammoniak und Cyankalium aber leicht löslichen Niederschlag von Cyansilber. Beim Uebergiessen mit Salzsäure entwickelt dasselbe Blausäure und unterscheidet sich dadurch vom Chlorsilber. Die Blausäure wird vollständig durch salpetersaures Silberoxyd gefällt und es wird deshalb dasselbe auch zu ihrer quantitativen Bestimmung angewendet.

Das salpetersaure Quecksilberoxydul fällt die Blausäure in grauen Flocken, doch nicht vollständig, denn es hinterbleibt in der Lösung Quecksilbercyanid.

Essigsaures Bleioxyd giebt mit Blausäure einen weissen, flokkigen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, der aber leichtlöslich in Essig- und Salpetersäure ist.

Am unzweifelhaftesten wird die Blausäure durch eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd-Oxydul angezeigt. Der Niederschlag erscheint schön dunkelblau und wird nicht durch verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure verändert. Man wendet diese Säuren gewöhnlich an, um das mit niedergeschlagene Eisenoxydoxydulhydrat wieder aufzulösen, da bei Anwendung dieses Reagenz die Blausäure zuvor durch ein Alkali neutralisirt seyn muss.

Ein besonders charakteristisches Verhalten zeigen die Doppelcyanüren. Das Kaliumeisencyanür wird z. B. durchs Kochen mit gewässerter Schwefelsäure unter Bildung von Blausäure und Abscheidung von Eisencyanür zersetzt. Wird concentrirte Schwefelsäure angewendet und zwar auf 1 Theil des Cyanürs 10 Theile Säure, so entwickelt sich keine Blausäure, sondern nur Kohlenoxydgas.

Eisenoxydul- und Oxydsalze werden durch dasselbe hell- oder dunkelblau gefällt.

Das Eisen lässt sich in diesem Salze durch kein Reagenz, sondern erst nach dem Glühen nachweisen.

Die Niederschläge, welche dieses Salz mit andern Metallsalzen giebt, sind keine reinen Cyanüren, sondern Verbindungen des Cyans mit den Metallen der Lösung und Eisencyanür, also wieder Doppelcyanüren.

Quantitative Bestimmung. a) Der Cyanmetalle. Diejenigen, welche durch Salzsäure zersetzt werden, verwandelt man durch diese Säure in Chlormetalle, und berechnet aus ihrer Gewichtsmenge die Quantität des darin enthaltenen Metalls und des vorher damit verbunden gewesenen Cyans. Einige, wie Cyanquecksilber, lassen sich durch Schwefelhydrogen zersetzen, so dass man aus der Quantität des gebildeten Schwefelmetalls die Menge des Metalls bestimmen, und aus der abgeschiedenen Blausäure, die man hierauf durch salpetersaures Silber fällt, und das dadurch erlangte Cyansilber, die Quantität des Cyans berechnen kann.

Die Verbindungen der Erzmetalle mit Cyan werden durchs Glühen mit Kupferoxyd dergestalt zersetzt, dass das Cyan durch den Sauerstoff des Kupferoxydes sich in Kohlensäure und in Stickgas verwandelt. Da nun stets 2 Volum des ersteren gegen 1 Volum des letzteren dabei auftreten, so lässt sich aus der Volummenge dieser Gasarten, die man über Quecksilber aufsammelt, ebenfalls die Quantität des Cyans berechnen.

b) Der Blausäure. Man fällt dieselbe mit salpetersaurem Silberoxyd, trocknet, wiegt und berechnet aus dem erhaltenen Gewichte des Cyansilbers die Quantität der Blausäure. Man kann das erhaltene Resultat dadurch controlliren, dass man das gewonnene Cyansilber durch Glühen zersetzt und aus der hinterbleibenden Silbermenge die Quantität der Blausäure berechnet. Der letzte Versuch ist aber überflüssig.

134, 5 Gran im Wasserbade scharf getrocknetes Cyansilber enthal-

ten 26, 2 Cyan und 108, 3 Silber und entsprechen 27, 2 wasserfreier Blausäure. Zur Bestimmung der Blausäure in destillirten Wassern, z. B. in dem Aqua Laurocerasi und im Aqua Amygdalarum amararum, versetzt man dieselben zuerst mit Ammoniakflüssigkeit und dann erst mit einer salpetersauren Silberauflösung, oder man wendet eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Ammoniakflüssigkeit an, und fügt hierauf Salpetersäure hinzu. Der Niederschlag ist wie oben reines Cyansilber und wird eben so auf Blausäure berechnet.

10. Stickstoff.

Erkennung. Im isolirten Zustande ist der Stickstoff gasförmig, und wird durch sein negatives Verhalten von andern Gasarten unterschieden. Das Gas ist farb-, geruch- und geschmacklos, verhält sich indifferent gegen Pflanzenpigmente, wird vom Wasser nicht, oder in nur unbedeutender Menge absorbirt, ist weder brennbar, noch verbrennend wirkend, wie bereits S. 81 d. 2. Bds. angeführt ist.

Sein Vorhandensein in organischen Körpern wird leicht erkannt, wenn man die organische Substanz mit Kalkhydrat zusammenreibt, in einer mit einer Gasleitungsröhre versehenen pyrochemischen Glasröhre glüht und das sich dabei bildende Ammoniakgas in eine verdünnte salpetersaure Quecksilberoxydulauflösung leitet, welche dadurch geschwärzt wird.

Quantitative Bestimmung. Im gasförmigen Zustande ist die Bestimmung des Stickstoffgases bei der chemischen Analyse der Luft angezeigt. In seinen Verbindungen bei organischen Körpern wird es wie das Ammoniak ermittelt. Siehe Quantitative Bestimmung des Ammoniaks später.

11. Sauerstoff.

Erkennung. In seinem gasförmigen Zustande wird er leicht an den in B. 2. S. 76. angeführten Eigenschaften erkannt und seine Quantität durch die B. 2. S. 84 beschriebenen Eudiometer ermittelt.

Seine Anwesenheit in Flüssigkeiten z. B. in Mineralwassern wird dadurch erkannt, dass man ein Glas mit dem Wasser bis zum Halse anfüllt, hierauf eine schwefelsaure Eisenoxydulauflösung hinzufügt und endlich einige Tropfen einer Aezkalilösung hineinfallen lässt. Zeigt sich beim Untersinken des Tropfens ein blaues Präcipitat, so ist kein Sauerstoffgas in dem Wasser, erscheint jedoch das Präcipitat gelblich, oder braun, oder nimmt es in kurzer Zeit diese Farbe an, so deutet dies die Gegenwart von Sauerstoffgas an.

Quantitative Bestimmung. Durch Eudiometer, wie bereits angeführt und bei der Analyse der atmosphärischen Luft später erläutert werden soll. Erkennung und Bestimmung in organischen Substanzen wird durch die Elementaranalyse organischer Körper bewirkt.

Der Sauerstoffgehalt der Oxyde und Hyperoxyde wird bei den edlen Metallen schon durch einfaches Glühen nachgewiesen; bei den unedlen durchs Glühen mit Kohle und der sich bildenden Kohlen-

säure; bei den Hyperoxyden mittelst Oxalsäure und zwar folgender Gestalt:

Man giebt eine bestimmte Gewichtsmenge, 2 — 5 Gran des Hyperoxyds, in eine graduirte mit Quecksilber gefüllte und gesperrte Glasröhre und fügt hierauf Oxalsäure, etwa 10 — 15 Gran, und Wasser hinzu. Es erfolgt sogleich eine ziemlich rasche Gasentwickelung, nach deren Beendigung das Gas mit Berücksichtigung des Thermometer- und Barometerstandes und der Tension der Dämpfe gemessen und auf Gewichtstheile reducirt wird. Es besteht aus Kohlensäure, die man auf ihren Sauerstoffgehalt berechnet und wo der vierte Theil des Sauerstoffs dem Hyperoxyde angehört und gerade diejenige Quantität ist, durch welche das basische Oxyd, das mit der Oxalsäure sich verbunden hat, vor seiner Vereinigung mit dieser Säure, als Hyperoxyd auftrat.

Die Oxalsäure besteht aus 2 Aeq. Karbon und 3 Aeq. Sauerstoff. Ein Aeq. Oxalsäure bedarf nur noch ein Aeq. Sauerstoff, um in Kohlensäure übergeführt zu werden. Kömmt nun diese Säure im Ueberschuss mit einem Hyperoxyde zusammen, so wird Letzteres zersetzt, die Oxalsäure scheidet diejenige Quantität Sauerstoff aus dem Hyperoxyde ab, welche das basische Oxyd, mit dem sie sich zu einem oxalsauren Metalloxyde vereinigt, gerade als Hyperoxyd auftreten liess. In dem Momente aber, in welchem dieser Sauerstoff frei wird, tritt er mit freier Oxalsäure zusammen, die er, so weit er zureicht, in Kohlensäure verwandelt. Man hat also nur das erhaltene Kohlensäurevolum zu messen und mit 4 zu dividiren, um das Volum des Sauerstoffs, welches dasselbe aus dem Hyperoxyde empfangen hatte, zu bekommen und hierauf auf sein Gewicht zu berechnen, oder man berechnet die Sauerstoffmenge aus der Kohlensäure, wie bereits angeführt wurde.

12. Wasserstoff.

Erkennung und quantitative Bestimmung. Die Eigenschaften des Wasserstoffs sind im II. Band S. 75. bereits angeführt worden.

Seine Bestimmung im gasigen Zustande geschieht im Eudiometer durch Sauerstoffgas. 2 Volum Wasserstoffgas erfordern zur vollständigen Verbrennung und Wasserbildung 1 Vol. Sauerstoffgas. In organischen Substanzen wird er mittelst der Elementaranalyse erkannt und bestimmt.

13. Oelbildendes Gas und Sumpfgas.

Erkennung und quantitative Bestimmung. Es sind Bd. II. S. 86 u. 87 bereits die Eigenschaften dieser Körper und ihr Verhalten zu Sauerstoffgas angeführt worden. Nachfolgendes daher nur noch als Erläuterung rücksichtlich ihre Analyse:

Wenn 100 Volumtheile oelbildendes Gas mit 300 Volumtheilen Sauerstoffgas im Eudiometer verpufft 200 Volumtheile Kohlensäuregas liefern, so zeigt dieses Kohlensäurevolumen an, dass zu seiner Bildung 200 Vol. Sauerstoffgas verwendet wurden, und dass es 100 Volumtheile Kohlendampf enthält, da 100 Vol. Karbon (dampfförmiges) 200 Vol. Sau-

erstoffgas zur Kohlensäurebildung nöthig haben. Es wurden aber 300 Volumtheile Sauerstoffgas verbraucht, also noch 100 Volumtheile über die zur Kohlensäurebildung verwendeten. Sie bildeten mit dem Wasserstoffe des ölbildenden Gases Wasser, das aber nur als ein Hauch erscheint und dessen Menge daher nicht wie die der Kohlensäure gemessen werden kann. Da es nun bekannt ist, dass 1 Vol. Sauerstoffgas stets 2 Volum Wasserstoffgas verbrennt, so ergiebt sich aus dem Verschwinden von noch 100 Volum Sauerstoffgas, dass 200 Volum Wasserstoffgas in dem analysirten Gase vorhanden waren, und dass folglich in 100 Vol. Oelbildendem Gase 200 Volum Wasserstoff mit 100 Volum Karbondampf vereinigt sind.

Da das Sumpfgas nur halb soviel Karbon mit derselben Menge Wasserstoff verbunden als das Oelbildende Gas enthält, so dass also in 100 Volum des Sauerstoffgases nur 50 Volum Karbon mit 200 Vol. Wasserstoff verdichtet sind, so werden zur Verbrennung nur 200 Volum Sauerstoffgas erfordert, und davon 100 Volumtheile zur Verbrennung von 50 Volum Karbon, welche damit 100 Volum Kohlensäure geben, und 100 Volum zur Verbrennung von 200 Volum Wasserstoff verbraucht, so dass man also hier, wie dort, aus dem Volum der erhaltenen Kohlensäure und aus dem Volum des verbrauchten Sauerstoffgases die quantitative Zusammensetzung dieser Gasarten findet.

15. Kohlenoxydgas.

Erkennung und quantitative Bestimmung. Das Kohlenoxydgas besteht aus gleichen Aequivalenten Karbon und Sauerstoff, und giebt sich durch die Bd. 2. S. 88 angeführten Eigenschaften, und besonders durch eine blaue leckende Flamme, wenn es angezündet wird, zu erkennen. Seine chemische Zusammensetzung wird im Eudiometer ähnlich der der beiden Kohlenwasserstoffgase, durchs Verbrennen mit Sauerstoffgas ermittelt. Es erfordert jedoch sehr starke Eudiometerröhren, wegen der Heftigkeit, mit der es verpufft.

100 Volum Kohlenoxydgas enthalten 50 Volum Sauerstoffgas. Sie erfordern noch 50 Volum Sauerstoffgas, um in Kohlensäure übergeführt zu werden. Wenn man daher 100 Volum reines Kohlenoxydgas mit 50 Volum Sauerstoffgas im Eudiometer durch den electrischen Funken entzündet, so hinterbleiben 100 Volum Kohlensäuregas, die vollständig durch Kali- oder Ammoniaklösung absorbirt werden. Hinterbleibt hiebei ein Gasrückstand, so war das Kohlenoxyd oder das angewandte Sauerstoffgas nicht rein.

Zweite Gruppe.

Anorganische Sauerstoffsäuren.

1. Schwefelsäure und schwefelsaure Salze.

Erkennung. Die freie Schwefelsäure, wie die der in Wasser löslichen salpetersauren Salze, wird durch Chlorba-

riumlösung, oder durch essigsaures Bleioxyd erkannt, mit welchen sie weisse, schwere, rasch im Wasser niedersinkende Präcipitate von schwefelsaurem Baryt, oder schwefelsaurem Bleioxyd giebt.

Der Barytniederschlag ist unlöslich in Wasser und in Säuren, wird beim Kochen mit kohlensauren Alkalien partiell, beim Glühen damit jedoch vollständig zersetzt, indem sich kohlensaurer Baryt und leichtlösliches schwefelsaures Alkali bildet.

Der Bleiniederschlag ist in verdünnter Salpetersäure nicht ganz unlöslich, in heisser concentrirter Salzsäure aber vollkommen löslich.

Wenn eine Flüssigkeit, die freie Schwefelsäure enthält, z. B. Essig, in einem Porzellanschälchen mit etwas Zucker im Wasserbade bis zum Trocknen verdunstet wird, so bräunt oder schwärzt sich der Rückstand, so dass dadurch Spuren von Schwefelsäure erkannt werden.

Die schwefelsauren Salze verwandeln sich vor dem Löthrohre mit Tartarusnatronatuskohle in Schwefelmetalle, die beim Uebergiessen mit Säuren Schwefelwasserstoffgas entwickeln und auf Silber- oder Kupferblech gelegt und mit Wasser befeuchtet farbige Flecke von Schwefelsilber oder Schwefelkupfer geben u. mit Bleizuckerlösung getränktes Papier bräunen oder schwärzen.

Auf Kohle vor dem Lothröhre entwickeln die schwefelsauren Salze schweflige Säure, die sich durch den Geruch und das Bleichen von befeuchtetem Kurkumapapier zu erkennen giebt.

Ein Gleiches findet Statt, wenn ein entwässertes schwefelsaures Salz mit Kohlenpulver gemengt in einer pyrochemischen Glasröhre vor dem Löthrohre erhitzt wird.

Quantitative Bestimmung. Freie Schwefelsäure u. die der löslichen schwefelsauren Salze wird durch Chlorbarium oder essigsauren Baryt bestimmt, wobei man Salzlösungen mit Salzsäure ansäuert, wenn sie nicht schon an sich sauer sind.

Unlösliche oder schwerlösliche schwefelsaure Salze, z. B. Gyps, werden durchs Kochen mit überschüssigem kohlensaurem Kali oder Natron vollständig zersezt, worauf man die Schwefelsäure, nachdem die vom gebildeten kohlensauren Kalk getrennte Lösung mit Salzsäure übersäuert worden ist, durch Chlorbarium fällt.

Die Verbindungen der Schwefelsäure mit Baryt, Strontia, Bleioxyd etc. werden erst beim Schmelzen mit kohlensaurem Kali oder Natron vollständig zerlegt, wobei man auf 1 Theil des schwefelsauren Salzes 3 Theile kohlensaures Alkali anwendet. Das gebildete schwefelsaure Alkali wird durch Wasser von der kohlensauren Erde oder von dem Metalloxyde getrennt, und aus der Lösung die Schwefelsäure nach Beseitigung des alkalischen Zustandes mittelst Salzsäure, durch Chlorbarium gefällt; das kohlensaure Metalloxyd aber kann in einer Säure, in Salpetersäure oder Salzsäure gelöst und durch Zusaz von Schwefelsäure wieder in seinen ersten Zustand versetzt, in ein schwefelsaures Salz verwandelt werden.

Die Quantität der Schwefelsäure wird aus dem Gewichte des bis zum Rothglühen erhitzten und dadurch entwässerten schwefelsauren Baryts durch Rechnung gefunden. 116, 82 schwefelsaurer Baryt enthalten 76, 67 Baryt und 40, 15 Schwefelsäure.

Phosphorsäure.

Erkennung. Die phosphorsauren Alkalien sind leichtlöslich in Wasser, die phosphorsauren Erden und Metalloxyde aber darin unlöslich. Letztere sind jedoch leichtlöslich in Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure, je nach dem individuellen Verhalten ihrer Oxyde zu diesen Säuren.

In den in Wasser löslichen phosphorsauren Salzen bewirken Chlorcalcium, Chlorbarium u. Chlormagnesium, so wie schwefelsaurer Kalk u. schwefelsaure Talkerde weisse, in Salpetersäure und in Salzsäure leicht lösliche Niederschläge, die aus der sauren Lösung durch reines oder kohlensaures Ammoniak wieder abgeschieden werden. Die phosphorsaure Talkerde ist selbst in Essigsäure auflöslich. Salpetersaures Silberoxyd giebt einen gelben u. essigsaures Bleioxyd einen weissen Niederschlag.

Freie Phosphorsäure muss vor der Anwendung der genannten Reagenzien erst durch Kali oder Ammoniak neutralisirt worden sein.

Ein besonderes sicheres Erkennungs- und Trennungsmittel der Phosphorsäure ist das Eisenchlorid unter Mitwirkung von essigsaurem Kali. Man vermischt die Lösung, welche Phosphorsäure oder ein phosphorsaures Salz enthält, bis zur sauren Reaction mit Salzsäure, fügt hierauf tropfenweis Eisenchloridlösung hinzu und endlich im Ueberschusse essigsaures Kali, worauf sich ein weisser, flockig gelatinöser Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxydhydrat einstellt. Bei Anwesenheit von nur geringen Quantitäten Phosphorsäure zeigt sich der Niederschlag erst nach einer 12—16stündigen Ruhe, oder nach dem Erhitzen der Flüssigkeit bis zum Sieden.

Die in Wasser unlöslichen phosphorsauren Erden werden in Salzsäure oder in Salpetersäure aufgelöst und können durch Ammoniak wieder daraus abgeschieden werden. Da indess deren Verbindungen mit Arsen- Bor- Oxal- und Fluorwasserstoffsäure ein ähnliches Verhalten zeigen, so hat man sich vorher besonders von der An- oder Abwesenheit dieser Säuren zu überzeugen.

Phosphorsaure Metalloxyde werden entweder durch Schwefelhydrogengas zersetzt, nachdem man sie in Salpetersäure oder Salzsäure aufgelöst hatte, wo die Phosphorsäure in der vom Schwefelmetall abfiltrirten Flüssigkeit zurückbleibt und nun durch die vorerwähnten Reagenzien erkannt werden kann, wobei man jedoch zur Entfernung des noch vorhandenen Schwefelhydrogens die Flüssigkeit kocht und mit etwas salpetersaurem Kupferoxyd vermischt, oder man glüht dieselben auch wohl mit kohlensaurem Natron oder Kali, wobei man leichtlösliches phosphorsaures Alkali und ein unlösliches kohlensaures Metalloxyd bekommt. Nach der Neutralisation der alkalischen Lösung fällt man hierauf die Phosphorsäure durch salpetersaures Silberoxyd.

Quantitative Bestimmung. Die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure unterliegt manchen Schwierigkeiten. Bei der Untersuchung phosphorsaurer Salze bestimmt man sie am sichersten, wenn man in einer gewogenen Menge der Verbindung nur die Quantität der

Base ermittelt u. den Verlust als Gehalt an Phosphorsäure berechnet, wobei man die Mischungsgewichte im Auge behält.

Enthält eine Flüssigkeit neben Phosphorsäure nur Salpetersäure, so versetzt man dieselbe mit einer genau gewogenen Menge von reinem Bleioxyde, verdampft bis zum Trocknen, glüht und wiegt endlich den Rückstand, wo die Gewichtszunahme des angewandten Bleioxydes das Gewicht der Phosphorsäure ausdrückt. Man kann die Phosphorsäure auch nach einer Methode bestimmen, welche Berthier für die Arsensäure angegeben hat. Zu diesem Behuf löst man ein bestimmtes Gewicht reines metallisches Eisen in Salpetersäure auf, vermischt diese Lösung mit der Phosphorsäure haltigen Flüssigkeit und präcipitirt endlich mit Ammoniak. Der Niederschlag wird nach gehörigem Auswaschen getrocknet, geglüht und gewogen. Da es nun bekannt ist, wie viel eine bestimmte Gewichtsmenge reines Eisen Eisenoxyd liefert, so darf man nur das Gewicht des Eisenoxyds berechnen, welches aus dem angewandten Gewichte Eisen gebildet wird und dasselbe subtrahiren von dem Gewichte des erhaltenen geglühten Niederschlages, wo der Ueberschuss die Quantität der Phosphorsäure ausdrückt.

Bei dieser Methode ist es nothwendig, dass man nicht zu wenig Eisen anwende, damit basisch phosphorsaures Eisenoxyd gebildet werde, weil sonst bei der Fällung durch Ammoniak neutrales phosphorsaures Eisenoxyd gelöst bleibt.

Trennung der Phosphorsäure von Schwefelsäure.

Man fällt durch salpetersauren Baryt aus der mit Salpetersäure versetzten Lösung die Schwefelsäure und bestimmt ihre Menge aus der Quantität des erhaltenen schwefelsauren Baryts, nach der bei der Schwefelsäure bereits angezeigten Methode. Nachdem hierauf durch Hinzufügung von Schwefelsäure der noch in der Flüssigkeit vorhandene salpetersaure Baryt zersetzt worden ist, bestimmt man die Quantität der Phosphorsäure in der vorbeschriebenen Weise mittelst Eisen.

Trennung der Phosphorsäure von Arsen- u. Arseniger Säure.

Die Säuren des Arsens werden durch Schwefelhydrogen gefällt. Enthält nun die Flüssigkeit nur Phosphorsäure, oder auser derselben noch Salpetersäure, so wird die Phosphorsäure wie oben angegeben, durch Bleioxyd bestimmt. Enthält sie jedoch noch Schwefelsäure, so wendet man, wie bereits beschrieben wurde, Eisen an.

Trennung der Phosphorsäure von den Oxyden des Antimons, Zinns, Goldes, Quecksilbers, Kupfers, Wismuths und Kadmiums.

Wenn eine Verbindung der Phosphorsäure mit einem der genannten Metalloxyde zu analysiren ist, so löst man dieselbe in Salzsäure, verdünnt mit Wasser und präcipitirt das Metall durch Schwefelhydrogen-

gas. Das erhaltene Schwefelmetall wird hierauf in der bei dem Artikel „Schwefel u. Schwefelwasserstoff" angeführten Weise durch Salpetersäure oxydirt, das Metalloxyd geschieden, gewogen, und sein Gewicht von dem Gewichte des in Untersuchung genommenen phosphorsauren Metalloxydes subtrahirt, wo die Differenz das Gewicht der Phosphorsäure giebt.

Bestimmung der Phosphorsäure im phosphorsauren Silberoxyde.

Man löst das Salz in Salpetersäure, fällt das Silber durch Salzsäure als Chlorsilber, berechnet aus dessen Gewichtsmenge das Gewicht des Silbers und aus diesem wieder die des Silberoxyds u. subtrahirt dieses vom angewandten Gewichte des phosphorsauren Silbers, wo der Verlust die Quantität der Phosphorsäure ausdrückt.

Bestimmung der Phosphorsäure im phosphorsauren Bleioxyde.

Man löst in Salpetersäure, fällt das Bleioxyd durch Schwefelsäure, berechnet aus der Gewichtsmenge des erhaltenen schwefelsauren Bleioxyds das Gewicht des Bleioxyds und aus diesem endlich in der beim phosphorsauren Silber angegebenen Weise die Quantität der Phosphorsäure.

Borsäure.

Erkennung. Die Borsäure giebt mit salpetersaurem Silberoxyd in ihren neutralen Lösungen einen weissen Niederschlag, der sich in Salpetersäure und in Ammoniak löst und dadurch von dem phosphorsauren Silber unterscheidet.

Mit Chlorbarium geben diese Lösungen einen ähnlichen, gleichfalls in Salpetersäure und Ammoniak löslichen weissen Niederschlag.

Für sich allein in Alkohol gelöst und angezündet, ertheilt sie der Flamme eine grüne Farbe. Wird ein borsaures Salz mit Vitriolsäure übergossen, Alkohol hinzugefügt und letzterer angezündet, so nimmt man ebenfalls eine grüne Färbung der Flamme, mindestens an den Rändern derselben beim Umrühren der Mischung wahr.

Vor dem Löthrohre schmilzt die Borsäure, erleidet jedoch weder Zersetzung noch Verflüchtigung, löst Erden und Metalloxyde mit Leichtigkeit auf, und zersetzt alle Sauerstoffsalze, deren Säuren sie austreibt.

Die borsauren Salze, insbesondere die der Alkalien, blähen sich am Platindrathe auf, ohne zersetzt zu werden.

Quantitative Bestimmung. Die freie Borsäure, wenn sie nur in Verbindung mit Salpetersäure vorkommt, wird durch Bleioxyd nach der bei der Bestimmung der Phosphorsäure durch dieses Metalloxyd angezeigten Methode bestimmt. Durch Fällung mit Erden od. Metalloxyden bekommt man keine genauen Resultate, da alle ihre Verbindungen nicht ganz unlöslich sind. In den borsauren Salzen ermittelt man ihre Menge dadurch, dass man in einem bestimmten Gewichte der-

selben die Quantität des Metalloxydes bestimmt, dieses vom Gesammtgewichte des angewandten Salzes subtrahirt, wo das Defizit das Gewicht der Borsäure ausdrückt.

Trennung der Borsäure von Metalloxyden.

Diejenigen Metalloxyde, deren Metalle durch Schwefelwasserstoffgas aus sauren Lösungen gefällt werden, werden durch dieses zersetzt, und als Schwefelmetalle präcipitirt, während die Borsäure in der Lösung zurück bleibt und nun weiter bestimmt werden kann.

Diejenigen dagegegen, die nur aus neutralen oder basischen Lösungen durch Schwefelhydrogen geschieden werden, fällt man mit Schwefelammonium. Man löst hiezu eine bestimmte Menge des phosphorsauren Metalloxydes in Salpetersäure u. fällt im ersten Falle die verdünnte Lösung durch Schwefelhydrogen, im zweiten aber nach der Neutralisation mit Ammoniak, durch Schwefelammonium.

4. Salpetersäure und salpetersaure Salze.

Erkennung. Wenn die Salpetersäure frei und in grosser Verdünnnung sich vorfindet, so bildet man ein salpetersaures Salz, etwa salpetersaures Kali, und prüft dasselbe in folgender Weise:

1) Man übergiesst das Salz mit Salzsäure, fügt etwas Blattgold hinzu und erwärmt. Es wird dadurch Chlor frei, welches Gold auflöst. Giebt man nun später etwas Zinkchlorür hinzu, so entsteht die bekannte braunrothe Färbung, durch den sich bildenden Goldpurpur.
2) Man bildet ein Zinkamalgam, übergiesst dasselbe in einem Porcellanschälchen mit neutraler Eisenchlorürlösung, so dass es davon ganz bedeckt wird und lässt nun einige Körnchen oder Krystalle von dem salpetersauren Salze durch die Zinnchlorürlösung auf das Amalgam fallen, worauf nach einiger Zeit ein schwarzer Fleck von gröserer oder geringerer Ausdehnung erscheint.
3) Man versetzt eine concentrirte Lösung des salpetersauren Salzes mit Vitriolsäure u. wirft einen Krystall von Eisenvitriol hinein, um welchen herum sich bald hierauf die Flüssigkeit braun färbt. In diesem wie in dem vorigen Versuche wird die frei gewordene Salpetersäure zersetzt, es wird Stickstoffoxyd gebildet, welches mit dem Eisenoxydulsalz zusammentritt und eine braune Lösung erzeugt.
4) Man vermischt die Lösung des salpetersauren Salzes mit Schwefelsäure, färbt dieselbe durch einige Tropfen Indigolösung blau, setzt etwas Kochsalz zu und erhitzt, worauf Entfärbung erfolgt.
5) Uebergiesst man das salpetersaure Salz in einer Probierröhre mit Vitriolsäure, nachdem man etwas fein zerschnittenes Kupferblech hinzugefügt hat, so zeigen sich braunrothe Dämpfe von salpetriger Säure.
6) Wird ein salpetersaures Salz mit gepulvertem Cyankalium, oder auch nur mit etwas fein zerriebener Kohle auf einem Platinbleche oder in einer pyrochemischen Glasröhre über der Weingeistlampe geglüht, so erfolgt eine lebhafte gefahrlose Verpuffung.

Quantitative Bestimmung. Enthält eine Flüssigkeit lediglich Salpetersäure, so wird sie mit Barythydrat neutralisirt, zur Trockne abgedampft und wieder aufgelöst, um vorhandene kohlensaure Baryterde zu entfernen, worauf man die Lösung durch Schwefelsäure zersetzt und den erzeugten schwefelsauren Baryt sammelt, glüht und wiegt. Man berechnet jetzt die Quantität der darin befindlichen Baryterde, und hierauf die zu deren Neutralisation erforderliche Menge von Salpetersäure.

116,84 Gran schwefelsaurer Baryt enthalten **76,69** Gran Baryterde, welche **54,33** Gran Salpetersäure zu sättigen vermögen.

In den salpetersauren Salzen wird die Salpetersäure gewöhnlich ebenfalls mittelst schwefelsaurer Baryterde bestimmt, allein die Behandlung ist, je nach dem Charakter ihrer Basen, eine verschiedene.

Salpetersaure Metalloxydsalze werden durch Schwefelhydrogengas zersetzt, die vom gebildeten Schwefelmetall gesonderte Flüssigkeit sodann mit Barythydrat neutralisirt, zur Trockene abgedampft, und wie bereits angeführt wurde, weiter behandelt.

Wird ein Metalloxyd durch Baryterde vollständig gefällt, so kocht man die Lösung des salpetersauren Salzes mit Barythydrat, filtrirt, verdampft zur Trockne, löst wieder auf, versetzt die Lösung hierauf mit Schwefelsäure und experimentirt und berechnet endlich wie oben.

Einige salpetersaure Salze kann man auch sogleich mit Schwefelsäure versetzen, zur Trockne abdampfen und glühen, um die Salpetersäure und die im Ueberschuss angewandte Schwefelsäure zu verjagen, worauf man aus dem erhaltenen Gewicht des schwefelsauren Salzes das Gewicht der Base und aus deren Gewicht die Gewichtsmenge der damit früher verbunden gewesenen Salpetersäure berechnet.

5. Kohlensäure und kohlensaure Salze.

Erkennung. Die freie, gasige und im Wasser vorhandene Kohlensäure wird durch Kalk- oder Barytwasser erkannt. Der weisse Niederschlag löst sich unter Aufbrausen in allen übrigen Säuren. Nur Schwefelwasserstoffsäure und Blausäure zersetzen die kohlensauren Salze nicht. Von Baryt- oder Kalkwasser muss stets ein Ueberschuss angewendet werden, weil sich sonst ein doppelt kohlensaures Salz bildet, das im Wasser löslich ist.

Die in Wasser löslichen kohlensauren Salze geben mit Chlorbarium, mit salpetersaurem Silberoxyde und mit essigsaurem Bleioxyde, weisse, in Wasser unlösliche, aber unter Aufbrausen in Salpetersäure sich lösende Niederschläge.

Die in Wasser unlöslichen kohlensauren Salze, wie die Verbindungen der Kohlensäure mit den Erden und Metalloxyden, werden sämmtlich unter Verjagung der Kohlensäure durch andere Säuren, so wie durch's Glühen zersetzt, und es kann dabei die Kohlensäure, wenn die Zersetzung in schicklichen mit dem pneumatischen Quecksilberapparate in Verbindung gebrachten Apparaten unternommen wird, die Kohlensäure gasförmig aufgefangen werden.

Durch Kali- oder Ammoniakauflösung wird die gasige Kohlensäure mit Leichtigkeit absorbirt.

Quantitative Bestimmung. Die Kohlensäure kann auf hydrochemischem Wege, je nach der Beschaffenheit der Basen, an welche sie gebunden ist, ermittelt werden; auch ist auf pneumatischem Wege ihre Bestimmung zulässig.

a) Man giebt in eine graduirte mit Quecksilber gefüllte und gesperrte Glasröhre etwas Salzsäure und hierauf in Fliesspapier gewickelt eine abgewogene Menge des kohlensauren Salzes. Wenn die Zersetzung beendigt ist, so wird das Gasvolumen mit Berüksichtigung des Barometer- und Thermometerstandes und der Tension der Dämpfe auf Gewichtstheile berechnet. Die Basis kann entweder für sich aus einer andern abgewogenen Quantität des Salzes bestimmt werden, oder sie wird auch, wenn das Salz ein neutrales war, aus dem Gewichte der erhaltenen Kohlensäure berechnet. Findet sich bei der Addition der Kohlensäure zur Basis noch ein Verlust von der angewandten Gewichtsmenge des kohlensauren Salzes, so ist dieser Wasser, dessen Menge auch auf andere Weise für sich bestimmt werden kann. (Siehe Bestimmung des Wassergehaltes etc. später.)

b) Die Verbindungen der Kohlensäure mit Talkerde und verschiedenen Metalloxyden, z. B. mit Blei- und Kadmiumoxyd, lassen sich auch durch's Glühen vollständig entkohlensäuren und dadurch die Kohlensäure feststellen, wenn man bestimmte Gerichtsmengen dazu anwendet. Es ist aber hiebei nothwendig, das Wasser dieser Salze besonders zu ermitteln und den Rückstand nach dem Glühen auf einen Rückhalt von Kohlensäure zu prüfen, da mit der Kohlensäure auch das Wasser entweicht. Metalloxyde, die sich dabei höher oxydiren, wie Eisen- und Manganoxydul, müssen entweder in einer Atmosphäre von Kohlensäure geglüht, oder besser auf andere Weise untersucht werden. Ebenso können auch die Verbindungen der Kohlensäure mit Alkalien und mit Kalk-, Baryt- und Strontianerde nicht nach dieser Methode analysirt werden.

c) Man zersetzt eine abgewogene Menge des kohlensauren Salzes durch eine gewässerte Säure, gewöhnlich durch Salzsäure, und bestimmt die Quantität der Kohlensäure durch Gewichtsverlust. Wenn dabei die entweichende Kohlensäure genöthigt ist, durch eine mit Chlorcalcium gefüllte kleine Röhre oder durch etwas concentrirte Schwefelsäure ihren Weg zu nehmen, damit sie vollständig entwässert in die Atmosphäre tritt, und der ganze Apparat vorher tarirt worden ist, so drückt der Gewichtsverlust lediglich das Gewicht der entwichenen Kohlensäure aus. Die letzten Antheile von Kohlensäure werden aus dem Apparate durch atmosphärische Luft, die man hindurchströmen lässt, entfernt, indem man denselben öffnet, wenn hiezu nicht bereits eine Vorrichtung angebracht worden, und mit dem Munde vorsichtig am andern Ende saugt. Berzelius, Rose, Fresenius und Will, Fritsche und Rammelsberg haben hiezu zweckmässige Apparate angegeben. Rose Analyt. Chem. II., 513. und 515. Fresenius und Will, Neue Verfahrungsweisen zur Prüfung der Pottasche-Soda, der Aschen, Säuren etc. Heidelberg 1843.

d) Auch durch's Glühen mit Borsäure werden die kohlensauren Salze vollständig zersetzt. Graf Schaffgotsch hat hiezu das doppelt borsaure Natron empfohlen. Man schmilzt 2 bis 7 Gramme Borraxglas in einem etwa 18 Gramme haltenden Platintiegel über der Weingeistlampe, bringt hierauf in den nach dem Erkalten tarirten Tiegel eine gewogene Menge des zu untersuchenden Salzes, schmilzt von neuem und erfährt endlich die Quantität der Kohlensäure durch den Gewichtsverlust beim Wiederwiegen des Tiegels mit seinem Inhalte.

Dritte Gruppe.

Alkalien.

1. Kali.

Erkennung. Bei der Prüfung auf Kali neutralisirt man dasselbe mit Salzsäure oder auch mit einer andern Säure, wenn es nicht schon als ein Kalisalz zur Untersuchung vorliegt.

a) Kohlenstickstoffsäure erzeugt mit Kalisalzen einen hellgelben krystallinischen Niederschlag, der erst in 260 Theilen heissem Wasser löslich ist.

b) Platinchlorid giebt ebenfalls damit einen gelben, in Weingeist unlöslichen und in Wasser nur wenig löslichen Niederschlag.

c) Weinsäure fällt das Kali in Gestalt eines weissen, krystallinischen Präcipitats, als saures weinsaures Kali, doch ist es nothwendig, dass die Weinsäure im Ueberschuss angewendet werde und die Flüssigkeit nicht stark verdünnt sei. Das Eintreten des Niederschlags wird durch's Schütteln oder Umrühren der Flüssigkeit beschleunigt. In freien Mineralsäuren und in Alkalien, auch in essigsaurem Natron ist der Niederschlag auflöslich.

d) Kieselflusssäure bewirkt einen farblosen, gelatinösen Niederschlag, der in Wasser nur wenig, in Salz- und Salpetersäure aber schwerlöslich ist.

e) Vor dem Löthrohre färben die Kalisalze, besonders Jod-, Brom- und Chlorkalium, den Saum der Flamme auf Platindrath violett, auch zeigen sich die Kalisalze leichtschmelzbar.

Quantitative Bestimmung. Sie kann auf verschiedene Weise, nach Umständen, bewerkstelligt werden.

a) Durch Platinchlorid wird das Kali mit Genauigkeit bestimmt, wenn die Lösung mit etwas Salzsäure angesäuert worden und das Ganze nach der Fällung bis beinahe zur Trockne abgedampft wird. Wäscht man den Rückstand mit 60% haltigem Weingeist aus, so hinterbleibt Kaliumplatinchlorid, während das überschüssig angewandte Platinchlorid, so wie auch Chlornatrium, wenn solches vorhanden, was gewöhnlich der Fall ist, da man in der Regel zur Trennung des Kalis vom Natron das Platinchlorid anwendet, vom Weingeiste aufgenommen wird. Der erhaltene Niederschlag wird nach dem Trocknen im Wasserbade gewogen und auf Chlorkalium

berechnet, aus dessen Gewichtsmenge hierauf das Kali ebenfalls durch Rechnung gefunden wird.

9 Gran Kaliumplatinchlorid enthalten **2,75085** Chlorkalium und entsprechen **1,74006** Kali.

Bei der Bestimmung des Kali durch Platinchlorid müssen Ammoniaksalze vermieden werden, da diese damit einen ähnlichen gelben Niederschlag geben; auch dürfen die Lösungen nicht sehr verdünnt sein.

b) Kann man das Kali frei von andern Basen als Chlorkalium erhalten, so hat man es nur in einem bedeckten Platintiegel vorsichtig zu schmelzen und aus seiner Gewichtsmenge das Kali zu berechnen. **74,72** Chlorkalium entsprechen **47,26** Kali.

Schwefelsaures Kali wird auf ähnliche Weise bestimmt. Enthält dasselbe jedoch freie Schwefelsäure, so muss man dieselbe vorsichtig durch Hinzubringen von kleinen Stückchen kohlensauren Ammoniaks entfernen, wobei man den Tiegel leicht bedeckt. **87,41** geschmolzenes neutrales schwefelsaures Kali enthalten **47,26** Kali.

Trennung des Kalis vom Natron.

Diese Trennung kömmt häufig bei der Analyse der erdigen Fossilien und der Salzwasser vor. Nachdem man die Erden und Metalloxyde gesondert hat, wie am geeigneten Orte angeführt wird, verwandelt man die genannten Alkalien in Chloride, wenn sie nicht bereits schon als solche vorhanden sind, verdampft ihre Lösung bis zur Trockne, glüht und bestimmt ihr Gesammtgewicht. Man fällt nun in vorbeschriebener Weise das Kali durch Platinchlorid und berechnet aus dem erhaltenen Platinchloridkalium die Quantität des Chlorkaliums. Das Gewicht desselben vom Gesammtgewichte der analysirten Chloride subtrahirt, giebt als Differenz das Gewicht des Chlornatriums.

2. Natron.

Ermittelung. Man hat für das Natron keine so entscheidenden Reagenzien wie für das Kali, nur das antimonsaure Kali, wie bereits bei diesem Salze in der Reagenzienlehre angeführt worden ist, giebt damit krystallinische Niederschläge, jedoch auch mit den alkalischen Erden, die deshalb zuvor entfernt werden müssen.

Vor dem Löthrohre schmelzen die Kalisalze schwerer als die Natronsalze und letztere, besonders das Chlornatrium, färben auf Platindrathe die äussere Flamme intensiv gelb, wie dies der Fall auch bei der Alkoholflamme ist, wenn sie ein Natronsalz enthält.

Quantitative Bestimmung. Man verschafft sich entweder Chlornatrium oder neutrales schwefelsaures Natron, nach der beim Kali angeführten Weise und berechnet aus dem Gewichte der geschmolzenen Salze die Quantität des Natrons, oder man bestimmt seine Menge nach der beim Kali „Trennung des Kalis vom Natron“ angeführten Methode.

58,78 Chlornatrium enthalten **35,47** Chlor und **23,31** Natrium und

entsprechen 31,32 Natron. 71,47 wasserfreies schwefelsaures Natron enthalten 31,32 Natron.

3. Lithion.

Erkennung. Die Lithionsalze sind grossentheils an der Luft zerfliesslich; leichter schmelzbar als die Kali- und Natronsalze und färben auf Platindrathe vor dem Löthrohre die Flamme karminroth. Kohlensaures Lithion erscheint als ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver. Chlorlithion ertheilt der Alkoholflamme, besonders beim Umrühren, eine prächtig karminrothe Farbe. Das beste Reagenz dafür ist das durch Ammoniak basisch gemachte phosphorsaure Natron, welches damit einen weissen Niederschlag aus phosphorsaurem Natron und phosphorsaurem Lithion giebt, doch hat man vorher alkalische Erden, insbesondere Talkerde zu entfernen.

Quantitative Bestimmung. Man verwandelt das Lithion in Chlorlithium, oder in schwefelsaures Lithion, schmilzt die Salze und berechnet aus ihrer Gewichtsmenge die Quantität des Lithions. 48,35 Chlorlithium enthalten 12,88 Lithium und entsprechen 20,89 Lithiumoxyd oder Lithion. 61,04 wasserfreies schwefelsaures Lithion enthalten 20,89 Lithion.

Weniger genau ist die quantitative Bestimmung des Lithions aus dem phosphorsauren Natronlithion, das man bei der Trennung des Lithions von Kali oder Natron sich herstellt. 9 Gran dieses scharf im Wasserbade getrockneten Salzes enthalten 1,11429 Lithion.

Trennung des Lithions vom Kali und Natron.

Man verwandelt diese Basen im Chloride, glüht sie u. bestimmt ihr Gesammtgewicht. Nachdem sie wieder in Wasser gelöst und mit etwas Salzsäure angesäuert worden, fällt man zunächst durch Platinchlorid das Kali und berechnet wie bereits früher angezeigt wurde, aus dem erhaltenen Chlorplatinkalium die Quantität des Kali. Die rückständige Flüssigkeit wird hierauf zur Trockne abgedampft und geglüht, sodann mit Wasser ausgelaugt, wo das Platin zurückbleibt, Chlornatrium und Chlorlithium aber in Auflösung übergehen. Nachdem man nun die Flüssigkeit durch Ammoniak basisch gemacht hat, präcipitirt man durch phosphorsaures Natron das Lithion und berechnet abermals aus dem Gewichte des Präcipitats die Menge des Lithions. Berechnet man endlich das gewonnene Kali und Lithion zu Chloriden, und subtrahirt das Gewicht derselben vom Gesammtgewichte der in Untersuchung genommenen Chloride, so drückt das Fehlende das Gewicht des Chlornatriums aus, das man nun ebenfalls auf Natron, wenn es erforderlich, berechnen kann.

4. Ammoniak.

Erkennung. Die in Wasser löslichen Ammoniaksalze geben mit überschüssiger Weinsäure einen weissen, körnig krystallinischen Niederschlag von saurem weinsauren Ammoniak, mit Platinchlorid aber ein gel-

bes Präcipitat aus Platinchlorid mit Chlorammonium bestehend. Mit Kalk-, Kali- oder Barythydrat in einer pyrochemischen Glasröhre geglüht, entwickeln sie Ammoniakgas, das sich durch weisse Nebel (Salmiak) an der Mündung der Gasleitungsröhre kund giebt, wenn man derselben ein mit Salzsäure befeuchtetes Glasstäbchen nähert. Leitet man das Gas in Wasser, das einige Tropfen salpetersaure Quecksilberoxydulauflösung enthält, so erfolgt von sich abscheidendem Quecksilberoxydul entweder nur eine grauschwarze Trübung, oder auch wohl ein schwarzer Niederschlag.

Die meisten Ammoniaksalze werden beim Erhitzen im Platinlöffelchen verflüchtigt.

Quantitative Bestimmung. Sie erfordert grosse Genauigkeit bei der Ausführung der dazu erforderlichen Operationen, und läuft immer auf die Bildung des Ammonium-Platin-Chlorids hinaus, das man sorgfältig zu sammeln, zu trocknen und zu wägen hat, um aus seiner Gewichtsmenge die Quantität des Ammoniaks zu berechnen, oder das man auch durch's Glühen zersetzt und aus dem Gewichte des zurückbleibenden metallischen Platins das Gewicht des Ammoniaks ermittelt. Die Ammoniaksalzlösungen müssen bei der Fällung dieses Doppelsalzes möglichst concentrirt und mit etwas Salzsäure angesäuert sein, das Präcipitat aber, dem man zur vollständigen Absonderung eine mehrstündige Ruhe gönnen muss, wird am zweckmässigsten mit einer Mischung von 6 Theilen Alkohol von 8% und 1 Theil Aether ausgesüsst. Ist das Ammoniaksalz in Weingeist löslich, so präcipitirt man aus einer solchen Lösung mit einer ebenfalls in Weingeist gemachten Lösung von Platinchlorid.

Hat man das Ammoniak erst aus andern Ammoniaksalzen abzuscheiden, so glüht man dieselben mit einem Gemeng von Aetznatron mit Aetzkalk oder Aetzbaryt, bedeckt das Gemeng noch mit einer Lage von Kalk- oder Barythydrat in einem Kölbchen oder in einer pyrochemischen Glasröhre, und lässt das Gas erst durch eine mit Stückchen von Aetzkali angefüllte Glasröhre in ein Gefäss mit gewässerter Salzsäure treten, wobei man die Leitungsröhre nur unter die Oberfläche der Salzsäure reichen lässt. Das Gas wird rasch absorbirt und die letzten noch etwa in der Kaliröhre befindlichen kleinen Antheile werden durch's Saugen vollends in die Salzsäure übergeführt. Die Flüssigkeit wird hierauf durch's Verdunsten concentrirt und mit Platinchlorid, wie oben angezeigt wurde, behandelt.

Leitet man das Ammoniakgas in Alkohol und setzt nachher Schwefelsäure zu, so setzt sich schwefelsaures Ammoniak ab, das in Alkohol unauflöslich ist und nach dem Auswaschen mit Alkohol getrocknet und gewogen werden kann.

223,43 Chlorplatinammonium ($A_2 Pt + Cl NH_4$) enthalten 98,84 metallisches Platin und 18,18 Ammonium, oder sie entsprechen 17,18 Ammoniak, oder 14,18 Stickstoff. Hat man aus dem Gewichte des nach dem Glühen des Platinsalmiaks zurückbleibenden metallischen Platins das Ammoniak zu berechnen, so zeigen 98,84 Platin 17,18 Ammoniak oder 14,18 Stickstoff an. Bei der Elementaranalyse stickstoffhaltiger organischer Körper wird nach einer von Will und Varrentrapp angegebenen Methode die organische Substanz mit einem Gemenge von Aetzkalk und Aetznatron verbrannt, wobei der Stickstoff mit Wasserstoff zu Ammoniak sich vereinigt, das im Liebigschen Kugelapparate in Salzsäure aufgefan-

gen, und, wie Oben angeführt, nachher durch Platinchlorid gefällt wird. Hiebei ist der Stickstoff aus dem Präcipitate nach dem mitgetheilten Verhältniss zu berechnen.

Vierte Gruppe.

Erdähnliche Alkalien und Erden.

1. Kalk.

Erkennung. Der Kalk, der in kaltem Wasser schwerlöslich ist, in heissem Wasser aber sich noch weit weniger löst, scheidet sich deshalb beim Erhitzen einer kaltbereiteten Lösung (aus dem sogenannten Kalkwasser) zum Theil krystallinisch aus; auch wird seine Lösung durch Kohlensäure und durch Oxalsäure zersetzt und kohlensaurer oder oxalsaurer Kalk als ein weisses Präcipitat abgeschieden.

Die in Wasser löslichen Kalksalze werden zersetzt durch kohlensaure, oxalsaure und phosphorsaure Alkalien, indem sich unlöslicher kohlensaurer, oxalsaurer oder phosphorsaurer Kalk bildet. Die Oxalsäure ist ein so empfindliches Reagenz für Kalk, dass sie sogar, bei Anwesenheit von freiem Ammoniak, die schwefelsaure Kalkauflösung zerlegt. Diese Niederschläge sind sämmtlich auflöslich in Salzsäure und Salpetersäure. Es ist deshalb nothwendig, dass bei der Prüfung auf Kalk durch vorgedachte Reagenzien etwa frei vorhandene Salpeter- oder Salzsäure erst durch Ammoniak abgestumpft werde.

Chlornatrium und salpetersaurer Kalk sind in Alkohol löslich und färben die Flamme desselben gelblichroth. Eine gleiche Farbe ertheilen Kalksalze auch der Löthrohrflamme, doch sind dieselben sehr schwer schmelzbar und erzeugen, wenn sie durch's Schmelzen partiell zersetzt und basisch geworden sind, besonders aber der Aetzkalk, vor dem Sauerstoffgasgebläse, ein intensiv weisses Licht.

Quantitative Bestimmung. Man präcipitirt den Kalk aus seinen Verbindungen mit Salzsäure oder Salpetersäure, nachdem man sich von der Abwesenheit von Kalk, Baryt und Strontiasalzen überzeugt hat, unter Mitwirkung von Ammoniak, durch oxalsaures Ammoniak, erwärmt zur bessern Absonderung des gebildeten oxalsauren Kalks die Flüssigkeit, sammelt nach gehörigem Auswaschen den Niederschlag und erhitzt ihn in einem tarirten Platinschälchen bis zum schwachen Glühen. Die Oxalsäure wird dadurch zerstört und kohlensaurer Kalk gebildet, den man wiegt und aus seinem Gewichte die Quantität des Kalks berechnet. Bei zu starkem Glühen entweicht etwas Kohlensäure, daher ist es gut, wenn man denselben nach dem Glühen mit einer konzentrirten kohlensauren Ammoniaklösung befeuchtet und bis zum Entfernen derselben nochmals erhitzt. Durch anhaltendes starkes Glühen gelingt es zwar, die Kohlensäure gänzlich auszutreiben, allein dieses Verfahren ist nicht zu empfehlen, da bei der hohen dazu erforderlichen Temperatur leicht mechanisch etwas Kalk mit fortgerissen wird.

Man kann den Kalk auch in schwefelsauren Kalk verwandeln und aus dessen Gewicht nach dem Glühen die Quantität des Kalks berechnen.

50,53 kohlensaurer Kalk enthalten 28,51 Kalk; 68,66 wasserfreier schwefelsaurer Kalk aber enthalten ebenfalls 28,51 Kalk.

2. Strontia oder Strontianerde.

Erkennung. Die in Wasser löslichen Strontiasalze geben mit kohlensauren Alkalien weisse in Wasser unlösliche Niederschläge, desgleichen auch mit phosphorsaurem Natron, mit oxalsaurem Ammoniak und mit schwefelsaurem Natron. Diese Niederschläge sind, mit Ausnahme des Lezten, der schwefelsauren Strontia, auflöslich in Salzsäure. Kieselfluorwasserstoffsäure erzeugt, auch selbst in conzentrirten Lösungen, kein Präcipitat und es dient dieselbe deshalb besonders zur Unterscheidung der Strontia vom Baryt, welcher damit einen farblosen krystallinischen Niederschlag bildet.

Die Strontiasalze, insbesondere das in Alkohol lösliche Chlorstrontium, färben die Alkoholflamme prächtig karminroth; ein gleiches Verhalten zeigen diese Salze auch vor dem Löthrohre, besonders wenn sie mit Salzsäure befeuchtet werden.

Quantitative Bestimmung. Man zersetzt die löslichen Strontiasalze durch schwefelsaures Natron oder kohlensaures Ammoniak, glüht und wiegt die erhaltenen Präcipitate und berechnet ihren Gehalt an Strontia.

Da die schwefelsaure Strontia nicht ganz unlöslich in Wasser ist, so muss man nicht zu viel Wasser anwenden und wo es angeht, sich zum Auswaschen mehr eines verdünnten Weingeistes bedienen.

Wenn man auch aus der kohlensauren Strontia nach dem Glühen durch Berechnung die Strontia ziemlich genau findet, so controllirt man doch gern das Resultat dadurch, dass man sie in Salzsäure löst und aus dieser Lösung wieder als schwefelsaure Strontia durch schwefelsaures Natron fällt.

92,01 geglühte schwefelsaure Strontia enthalten 51,86 Strontia; 73,88 kohlensaure enthalten eben so viel, nämlich 51,86 reine Strontia.

3. Baria oder Baryterde.

Erkennung. Die Bariasalze verhalten sich grösstentheils wie die Strontiasalze gegen die bei der Strontianerde angeführten Reagenzien; ihre Präcipitate sind nur noch schwerlöslicher. Die reine Baryterde ist ziemlich leicht in Wasser löslich und scheidet sich krystallinisch aus einer mit siedendem Wasser bereiteten Lösung nach dem Erkalten aus. Kieselfluorwasserstoffsäure erzeugt in den löslichen Barytsalzen einen weissen krystallinischen Niederschlag.

Die Barytsalze färben die Flamme des Alkohols und die Löthrohrflamme grünlich gelb.

Quantitative Bestimmung. Als schwefelsaure Baryterde oder als Kieselfluorbarium. Die erste wird bis zum schwachen Rothglühen erhitzt, das zweite im Wasserbade getrocknet, hierauf gewogen und auf Baryterde berechnet.

116,82 wasserfreier schwefelsaurer Baryt enthält 76,67 Baryterde, 9 Gran Kieselfluorbarium aber entsprechen 1,64673 Baryterde.

Die schwefelsaure Baryterde lässt sieh bei ihrer qnantitativen Bestimmung am besten dadurch ohne Verlust erhalten, dass man sie aus einer heissen Lösung präcipitirt und das Präcipitat ruhig absetzen lässt, worauf man die darüber stehende Flüssigkeit abgiesst und das Auswaschen in gleicher Weise wiederholt. Wo es angeht, wendet man zuletzt Weingeist zum Auswaschen an und sammelt endlich nur in Begleitung von wenig Flüssigkeit das Präcipitat auf einem Filter, das man nach dem Trocknen mit verbrennt.

Trennung der Baryterde von der Strontianerde.

Man löst die kohlensauren Erden, die man durch Zersetzung ihrer löslichen Salze, wenn diese noch mit andern Salzen vorkommen, mittelst kohlensauren Ammoniaks erhalten hat, in Salzsäure auf und präcipitirt sodann die Baryterde durch Kieselfluorwasserstoffsäure, trocknet, wiegt u. berechnet aus dem Präcipitate die Quantität der Baryterde. Die Strontianerde bleibt in der freien Säure — man hat stets einen Ueberschuss von Salzsäure anzuwenden — aufgelöst. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird sodann mit Schwefelsäure versetzt, zur Trockne abgedampft, geglüht, und endlich aus dem Gewichte der dadurch erhaltenen wasserfreien schwefelsauren Strontia die Quantität der Strontianerde berechnet.

Trennung der Kalkerde von Baryt- und Strontianerde.

Wenn man nach der zur Trennung der Baryterde von der Strontianerde angeführten Methode, die erstere durch Kieselfluorwasserstoffsäure abgesondert, die filtrirte Flüssigkeit hierauf mit Schwefelsäure versetzt und zur Trockne gebracht hat, so glüht man die trockne Masse mit dem 3fachen Gewichte kohlensauren Natron's oder Kali's, laugt das gebildete schwefelsaure Alkali mit Wasser aus, löst die hinterbliebenen kohlensauren Erden in Salpetersäure, bringt die Lösung wieder durch's Verdampfen zur Trockne und digerirt dieselben feinzerriebenen mit absolutem Alkohol, von welchem die salpetersaure Strontia aufgenommen wird, während der salpetersaure Kalk ungelöst zurückbleibt. Die so geschiedenen Salze werden dann in wässrige Lösungen verwandelt und zwar die salpetersaure Strontianerde dadurch, dass man die alkoholische Lösung mit Wasser vermischt und den Alkohol verdampft, und endlich durch Schwefelsäure und Oxalsäure auf bekannte Weise zersetzt.

Man kann auch die Lösung der drei Erden in Salzsäure zur Trockne bringen und glühen. Durch nachherige Digestion mit Alkohol wird Chlorcalcium und Chlorstrontium aufgelöst, während das Chlorbarium ungelöst zurückbleibt. Die alkoholische Lösung wird hierauf mit Wasser vermischt, der Alkohol durch Erhitzen verjagt und Salpetersäure hinzugefügt, um durch's Verdampfen bis zur Trockne und die dadurch bewirkte Entfernung des Chlors salpetersaure Erden zu gewinnen, die man nun in bereits beschriebener Weise von einander trennt.

4. Talkerde.

Ermittelung. Die Talkerde wird aus ihren Lösungen durch

reine und kohlensaure Alkalien in gewöhnlicher Temperatur nur unvollständig präcipitirt, und ist ein Ammoniaksalz vorhanden, so löst sich der Niederschlag wieder auf. Nur durch's Kochen mit kohlensaurem Kali erfolgt eine vollständige Zersetzung.

Durch phosphorsaures Natron wird die Talkerde, aus mit Ammoniak versetzten Lösungen, als weisses, zum Theil krystallinisch körniges Präcipitat abgesondert, auch werden die Talkerdesalze durch eine blassrothe Farbe erkannt, wenn sie mit einer salpetersauren Kobaltoxydlösung befeuchtet vor dem Löthrohre geglüht werden.

Quantitative Bestimmung. Man präcipitirt die Talkerde aus ihrer Lösung entweder mit kohlensaurem Kali, oder mit phosphorsaurem Natron-Ammoniak. In beiden Fällen werden die erhaltenen Niederschläge nach dem Trocknen in tarirten Platinschalen geglüht. Der erste hinterlässt dabei reine Talkerde, der andere phosphorsaure Talkerde, welche 36,67 pro Cent. Talkerde enthält.

Bei der Abscheidung der Talkerde durch kohlensaures Kali muss die Flüssigkeit kochen und bis zur Trockne abgedampft werden, wobei die Talkerde nach dem Auslaugen mit heissem Wasser als kohlensaure Talkerde zurückbleibt. Bei genauen Bestimmungen ist es nothwendig die von der kohlensauren Talkerde gesonderte Flüssigkeit nebst dem Auslaugwasser nochmals zur Trockne zu bringen u. wieder aufzulösen, wo in der Regel noch eine Spur von kohlensaurer Talkerde zurückbleibt. Wenn die Flüssigkeit nicht kochend zersetzt wird, so präcipitirt sich häufig mit der kohlensauren Talkerde etwas kohlensaures Kali; es ist daher gut, die geglühte kohlensaure Talkerde mit Wasser zu behandeln und dasselbe sodann auf Kali zu prüfen.

Wendet man zur Abscheidung der Talkerde phosphorsaures Natron an, so muss die Auflösung mit Ammoniak zuvor versetzt werden und möglichst concentrirt sein. Man lässt den Niederschlag durch ruhiges Hinstellen sich absondern, giesst die klare Flüssigkeit von demselben ab und wiederholt dieses Verfahren, um so wenig als möglich Wasser anzuwenden, da der Niederschlag nur schwerlöslich, nicht unlöslich in Wasser ist.

Trennung der Talkerde von der Kalkerde.

Man versetzt die Lösung beider Erden mit Salmiak, wenn nicht bereits Chlorammonium in der Flüssigkeit vorhanden ist, präcipitirt hierauf den Kalk durch oxalsaures Ammoniak und nach der Beseitigung desselben aus der abfiltrirten Flüssigkeit durch kohlensaures Kali oder phosphorsaures Natron-Ammoniak die Talkerde. Sobald die Flüssigkeit Salmiak enthält, wird durch oxalsaures Ammoniak lediglich der Kalk und keine Talkerde präcipitirt.

Kommen die beiden Erden mit Kohlensäure verbunden mitsammen vor, oder hat man sie aus ihrer Auflösung durch kohlensaures Kali präcipitirt, so verwandelt man sie durch's Uebergiessen mit Schwefelsäure in schwefelsaure Salze, verdampft zur Trockne, verjagt durch's Glühen die überschüssig angewandte Schwefelsäure, und trennt endlich mit so wenig als möglich Wasser die leichtlösliche schwefelsaure Talkerde von

dem schwerlöslichen schwefelsauren Kalke. Lezteren glüht man abermals und berechnet aus seinem Gewichte seinen Gehalt an Kalkerde. Aus der Lösung der schwefelsauren Talkerde lässt sich aber nun nach einer der angezeigten Methoden die Talkerde absondern und bestimmen.

Trennung der Talkerde von Baryt- und Strontianerde.

Baryt- und Strontianerde werden aus der Chlorid- oder salpetersauren Lösung dieser Erden durch Schwefelsäure gefällt und können sodann, wie bereits früher angeführt worden, wieder von einander getrennt und quantitativ bestimmt werden. Die gesonderte Flüssigkeit wird hierauf zur Trockne abgedampft, durch schwaches Glühen von der überschüssigen Schwefelsäure befreit und die hinterbliebene schwefelsaure Talkerde gewogen und auf Talkerde berechnet.

60,84 wasserfreie schwefelsaure Talkerde enthalten **20,69** Talkerde.

Trennung der Talkerde von Kali und Natron.

Man verwandelt diase Basen, wenn es nicht schon der Fall ist, in schwefelsaure Salze und versetzt deren Lösung mit einer Auflösung von Schwefelbarium, wodurch die Talkerde mit schwefelsaurem Baryt gefällt wird, während das gebildete Schwefelkalium und Schwefelnatrium mit dem überschüssig angewandten Schwefelbarium gelöst bleiben. Die Lösung, nachdem sie vom Präcipitate getrennt ist, wird nun durch Schwefelsäure zersetzt, dte schwefelsaure Baryterde wird abfiltrirt und die schwefelsauren Alkalien durch Verdampfen zur Trockne gebracht und weiter zerlegt. Die mit dem schwefelsauren Baryt gemengte Talkerde wird hierauf mit Schwefelsäure ausgezogen, die zur Trockne gebrachte Lösung schwach geglüht und aus dem Gewichte der erhaltenen schwefelsauren Talkerde die Quantität der Talkerde berechnet.

Hat man die oben genannten drei Basen an Salpetersäure gebunden, so glüht man ihre zur Trockne gebrachte Lösung in einem Platintiegel und fügt von Zeit zu Zeit etwas zerriebenes kohlensaures Ammoniak zur glühenden Masse, wodurch die Basen in kohlensaure Salze verwandelt werden, die man nach dem Erkalten mit Wasser von einander trennt. Das kohlensaure Kali und Natron werden aufgelöst, die Talkerde aber bleibt zurück.

Kommen die Basen als Chloride vor, so verdampft man ihre Auflösung im Platintiegel zur Trockne, glüht über der Lampe mit doppeltem Luftzuge, und legt von Zeit zu Zeit kleine Stückchen von kohlensaurem Ammoniak auf die glühende Masse, wodurch das Chlor der Chlormetalle verflüchtigt und Talkerde und kohlensaure Alkalien gebildet werden. Man muss dieses Glühen jedoch mehrere Male wiederholen, nachdem man vorher jedes Mal die Masse mit Wasser angefeuchtet hat. Zuletzt extrahirt man mit Wasser die kohlensauren Alkalien und erhält als Rückstand die Talkerde. Diese Methode ist jedoch weniger scharf und mühsamer als die vorbeschriebenen.

5. Thonerde.

Erkennung. Die Thonerde wird durch Kali und durch Ammoniak aus ihren löslichen Salzen als ein farbloses, schleimiges Präcipitat abgeschieden, das sich jedoch bei einem Ueberschuss von Kali vollständig wieder auflöst, durch Zusatz von Salmiak aber, oder nach der Neutralisation des Kali mit Salzsäure, durch Ammoniak auch vollkommen wieder abscheiden lässt.

Nur wenn die Thonerdelösung Kali oder Natron enthält, erfolgt auf Zusatz von Ammoniak die Abscheidung von reiner Thonerde, im entgegengesetzten Falle enthält das Präcipitat Ammoniaksalz. Löst man jedoch das Präcipitat hierauf wieder in Kalilösung, neutralisirt diese mit Salzsäure und setzt abermals Ammoniak zu, so präcipitirt die Thonerde rein als Hydrat.

Auch die Thonerdesalze, selbst die schwerlöslichen, als phosphorsaure und arsensaure Thonerde etc. sind in Kali löslich.

Die frisch gefällte Thonerde ist in Salzsäure leichtlöslich, die geglühte jedoch nur partiell auflöslich. Durchs Glühen mit Kali wird sie aber wieder in Säuren löslich, weshalb man durch Kali Thonerde haltige Fossilien in der Glühhitze aufschliesst u. zur weitern Analyse vorbereitet.

Organische Säuren, z. B. Weinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure etc. verhindern die Fällung der Thonerde durch Alkalien. Man hat in solchen Fällen die Verbindung bis zur Zerstörung der Säure zu glühen, den Rückstand aber in Salzsäure aufzulösen, u. auf Thonerde zu prüfen.

Vor dem Löthrohre nach Befeuchtung mit salpetersaurer Kobaltoxydulauflösung geglüht, nimmt die Thonerde und deren Salze eine schöne blaue Farbe an.

Quantitative Bestimmung. Lösliche Thonerdesalze werden durch kohlensaures Ammoniak oder auch durch Aetzammoniakflüssigkeit zersetzt. Das Präcipitat wird hierauf wieder in Kalilauge gelöst und nach der Neutralisation des Kali mit Salzsäure die Thonerde abermals durch Ammoniak gefällt. War neben der Thonerde schon Kali oder Natron in der Flüssigkeit enthalten, so ist ein Wiederauflösen in Kaliflüssigkeit unnöthig.

Unlösliche Thonerdeverbindungen werden im Platintiegel mit der 3fachen Gewichtsmenge von kohlensaurem Kali-Natron aufgeschlossen, sodann in Salzsäure gelöst und die Thonerde durch Ammoniak präcipitirt.

Der Niederschlag muss mit heissem Wasser wiederholt ausgewaschen werden. Er wird nach dem Trocknen scharf geglüht und noch warm gewogen.

Trennung der Thonerde von der Talkerde.

Kommen die Erden in Salzsäure gelöst vor, so präcipitirt man mit Ammoniakflüssigkeit die Thonerde, während die Talkerde gelöst bleibt. Das Präcipitat muss bald von der Flüssigkeit gesondert werden, damit dieselbe nicht etwa Kohlensäure aus der Luft anzieht, wodurch auch kohlensaure Talkerde gefällt werden würde. Dass die Ammoniakflüssigkeit selbst kein kohlensaures Ammoniak enthalte, braucht wohl kaum

bemerkt zu werden. Sollte das Präcipitat kohlensaure Talkerde enthalten, die sich beim Uebergiessen mit gewässerter Salzsäure durch Aufbrausen kund giebt, so löst man es in Salzsäure, versetzt die Lösung mit Kaliflüssigkeit und erhitzt das Ganze in einer Platinschale, bis die anfangs durch das Kali präcipitirte Thonerde sich vollständig in dem überschüssig vorhandenen Kali wieder gelöst hat u. trennt sodann diese Lösung von der unlöslichen kohlensauren Talkerde.

Wenn die Erden in Schwefelsäure oder Salpetersäure gelöst vorkommen, so hat man der Lösung vor der Präcipitation mit Ammoniakflüssigkeit Salmiak zuzusetzen, wodurch, wie bereits bemerkt worden, die Fällung der Talkerde verhindert wird.

Trennung der Thonerde von der Kalkerde.

Man präcipitirt die Thonerde durch vollkommen Kohlensäure freie Aetzammoniakflüssigkeit, sondert möglichst rasch den Niederschlag von der Flüssigkeit, und fällt aus derselben durch oxalsaures Ammoniak den Kalk. Die Niederschläge werden, wie bereits früher angeführt worden, weiter behandelt.

Trennung der Thonerde von Kalk und Talkerde.

Die Salzsäure haltige Lösung wird mit Ammoniak versetzt, und dadurch die Thonerde präcipitirt. Nach deren Absonderung wird der Kalk durch oxalsaures Ammoniak, und endlich die Talkerde durch kohlensaures Kali, wie bereits bekannt, geschieden.

Trennung der Thonerde von Baryt- und Strontianerde.

Man kann die Thonerde durch Ammoniak trennen und hierauf die beiden andern Erden durch Schwefelsäure fällen, oder nach einer der früher beschriebenen Methoden von einander sondern, oder man präcipitirt auch die Baryt- und Strontianerde früher durch Schwefelsäure, die man tropfenweis zusetzt, bis keine weitere Trübung dadurch erfolgt, nachdem man vorher die Lösung mit ihrem gleichen Volum 90% haltigen Weingeists vermischt hat, und scheidet endlich aus der von dem Präcipitate gesonderten und durchs Verdunsten vom Weingeist befreiten Lösung die Thonerde durch Aetzammoniak.

6. Kieselerde oder Kieselsäure.

Erkennung. Die Kieselsäure ist nur als Hydrat in Säuren und Wasser auflölich und kommt in zwei verschiedenen Modificationen vor. Aus alkalischen Lösungen wird sie durch Salzsäure in weissen Flocken abgeschieden, aus nicht zu stark verdünnten Auflösungen in Wasser od. Salzsäure aber durch Aetzammoniak oder kohlensaures Ammoniak.

Wenn die Auflösung der Kieselsäure in gewässerter Salzsäure zur Trockne abgedampft wird, so löst sich die trockne Masse nicht wieder in Salzsäure auf, sie bildet die unlösliche Kieselsäure, ein weisses, rauh anzufühlendes Pulver. Erst durchs Glühen mit Kali, wodurch kieselsau-

res Kali gebildet wird, kann sie wieder in die erste Modification der Kieselsäure, in auflösliche Kieselsäure verwandelt und durch Salzsäure aus der kalischen Lösung gallertartig ausgeschieden werden. Nur Fluorwasserstoffsäure löst die zweite Modification der Kieselsäure auf.

Vor dem Löthrohre wird die Kieselsäure durch nicht zu viel kohlensaures Natron zu einem farblosen Glase aufgelöst.

Quantitative Bestimmung. Die in Wasser oder in Salzsäure gelöste Kieselsäure wird zur Trockne verdampft, geglüht und nachher gewogen.

Die in Kali gelöste Kieselsäure wird durch überflüssige Salzsäure präcipitirt, die ganze Lösung sodann mit dem abgeschiedenen Kieselsäurehydrat vorsichtig u. unter beständigem Umrühren, um ein Verspritzen der Masse zu verhindern, in einer Platinschale zur staubigen Trockne verdunstet und die trockne Masse mit durch Salzsäure geschärftem Wasser ausgelaugt, wobei die unlösliche Kieselsäure zurückbleibt, die man endlich auf einem Filter sammelt und nach gehörigem Auswaschen trocknet und glüht.

Kieselsäure haltige Mineralien z. B. die Feldspathe, Topase, Granaten etc. werden mit der 4fachen Gewichtsmenge von kohlensaurem Natron-Kali im Platintiegel über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge aufgeschlossen, sodann mit Salzsäure behandelt und wie bereits angeführt, die Kieselsäure daraus abgesondert.

Mehrere Mineralien z. B. Natrolith, Datholith etc. werden jedoch auch schon durch Salzsäure aufgeschlossen und die Kieselsäure aus der mit Wasser verdünnten Lösung mittelst eines Filters abgesondert.

NB. Die unlösliche Kieselsäure geht beim Glühen mit Kali oder Natron in die lösliche Modification über, so wie die lösliche beim Verdampfen ihrer Lösung bis zur Trockne, in die unlösliche übergeführt wird. Die unlöslichen kieselsauren Salze werden entweder durch Salzsäure zerlegt oder nicht. Ist es der Fall, so gelatiniren sie beim Uebergiessen und digeriren mit Salzsäure.

Trennung der Kieselsäure aus Kali- oder Natronhaltigen Verbindungen.

Man vermischt die Kieselverbindung mit ihrem 4fachen Gewichte kohlensauren Baryts, glüht das Gemeng bis zum Zusammensintern in einem bedeckten Platintiegel über der Berzelius'schen Lampe, stellt hierauf den Tiegel in einen hessischen Schmelztiegel und bringt ihn in den Seffströmschen Ofen. Hier wird er ganz mit Kohlen umgeben und $^1/_4$ Stunde lang, oder bis zum Weichwerden des hessischen Tiegels geglüht.

Wenn die Aufschliessung gehörig erfolgt ist, so zeigt sich die Masse im Platintiegel vollkommen geschmolzen mit einer krystallinischen Oberfläche. Man löst sodann in Salzsäure, verdampft abermals zur Trockne, wo nun die Kieselsäure beim Auslaugen mit salzsäurehaltigem Wasser zurückbleibt, während die Alkalien gelöst werden.

Wenn man statt des kohlensaureu Baryts, der bei diesem Prozesse seine Kohlensäure ausgiebt, entwässerte reine Barytkrystalle anwendet, so erfolgt die Aufschliessung leichter.

Beim Aufschliessen Kieselsäure haltiger Substanzen durch Kali oder Baryt ist es unerlässlich, dieselben zuvor im Achatmörser in ein feines unfühlbares Pulver zu verwandeln.

Durch Fluorwasserstoffsäure, die ein vortreffliches Mittel zur Aufschliessung kieselsäurehaltiger Fossilien ist, kann die Kieselsäure nicht wohl quantitativ bestimmt werden, ihre Anwendung aber zur Analyse der Kieselverbindungen wird später erörtert.

Bemerkung. Die Kieselsäure hätte eben so wohl bei den anorganischen Säuren, in der zweiten Gruppe, abgehandelt werden können, ich zog es jedoch vor, sie nach den Erden und Alkalien, in deren Verbindung sie gewöhnlich erscheint, erst anzuführen.

Fünfte Gruppe.

Metalle.

1. Zink.

Erkennung. Kohlensaures Kali oder Natron bewirkt in den löslichen Zinkoxydsalzen einen weissen Niederschlag, der in dem Fällungsmittel für sich allein unlöslich ist, bei Gegenwart von Ammoniaksalzen aber sich wieder, damit ein Doppelsalz bildend, auflöst, oder auch sich gar nicht einstellt.

Aetzkali u. Aetzmmoniak geben weisse, in einem Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auflösliche Präcipitate, desgleichen auch das kohlensaure Ammoniak.

Schwefelwasserstoffgas fällt aus neutralen Zinkoxydlösungen das Zink unvollständig, aus basischen aber vollständig als Schwefelzink mit weisser Farbe. In sauren Auflösungen entsteht kein Niederschlag.

Schwefelammonium präcipitirt das Zink aus neutralen und basischen Lösungen vollständig in Gestalt eines weissen voluminösen Niederschlags, der in einem Ueberschuss des Fällungsmittels wie in Alkalien unlöslich, in Salpetersäure und Salzsäure aber leichtlöslich ist.

Vor dem Löthrohre oxydirt sich der Zink und die Kohle beschlägt mit Zinkoxyd, das im glühenden Zustande gelb, nach dem Erkalten aber weiss erscheint. Wird Zinkoxyd mit kohlensaurem Natron gemengt auf Kohle der Reductionsflamme ausgesetzt, so zeigt sich dieselbe Erscheinung, desgleichen auch bei Zinksalzen.

Zinkoxyd und Zinkoxydsalze vor dem Löthrohre mit salpetersaurer Kobaltoxydullösung geglüht, bekommen eine schöne grüne Farbe.

Quantitative Bestimmung. Man fällt das Zinkoxyd durch kohlensaures Kali oder Natron in der Siedhitze, verdampft zur Trockene und wäscht das zurückbleibende kohlensaure Zinkoxyd mit heissem Wasser aus, glüht und wiegt es. Durchs Glühen wird es entkohlensäuert.

Man kann das Zink auch als Schwefelzink durch Schwefelammonium präcipitiren, mit Wasser, welches Schwefelammonium enthält, auswaschen, hierauf noch feucht mit Salzsäure digeriren, wodurch es unter

Entwicklung von Schwefelwasserstoff gelöst wird, u. aus der Auflösung wieder durch kohlensaures Natron oder Kali abscheiden.

Trennung des Zinkoxyds von Kalk, Baryt u. Strontia.

Man vermischt die Lösung bis zur alkalischen Reaction mit kohlensaurem Kali, setzt hierauf im Ueberschusse Cyankalium hinzu u. erhitzt bis zum Sieden, wodurch sich das kohlensaure Zinkoxyd löst, in Cyanzink-Cyankalium übergehend, während die kohlensauren Erden ungelöst zurückbleiben. Die Lösung wird nun mit Salzsäure und etwas Salpetersäure gekocht, um die Cyanwasserstoffsäure zu entfernen und das Zink endlich durch kohlensaures Natron, wie Oben angegeben, wieder abgeschieden.

Trennung des Zinkoxyds von der Talkerde.

Man verdampft die mit kohlensaurem Kali und Cyankalium versetzte Lösung bis zur Trockene, trennt die Cyanzink-Cyankalium-Lösung von der kohlensauren Talkerde, und verfährt nun mit beiden, wie bei der Trennung des Zinkoxyds von Kalk, Baryt und Strontia, und bei dem Artikel Talkerde gelehrt worden.

Trennung des Zinks von Eisen.

Wenn die Lösung neben Eisenoxyd nur eine geringe Menge Zinkoxyd enthält, so fällt man das Eisenoxyd durch Ammoniakflüssigkeit, in welcher das Zinkoxyd gelöst bleibt und später durch Schwefelammonium geschieden werden kann. Bei gröseren Quantitäten von Zinkoxyd aber und nur geringer Menge von Eisen, fällt man das Eisen durch bernsteinsaures Ammoniak, nachdem die Flüssigkeit durch Zutröpfeln von Ammoniak schwach basisch gemacht worden war.

Trennung des Zinkoxyds vom Manganoxydul, Eisenoxyd, von Alkalien und Erden.

Man verwandelt die Oxyde in essigsaure Salze, setzt der Auflösung derselben noch Essigsäure zu und leitet Schwefelwasserstoffgas in dieselbe. Das Zink wird dadurch als Schwefelzink gefällt, während das Manganoxydul gelöst bleibt.

Auf gleiche Weise lässt sich auch das Zinkoxyd vom Eisenoxyde trennen. Auch die Alkalien, Talkerde, Kalk- und Strontianerde können auf diese Weise vom Zinkoxyde geschieden werden, da die Anwesenheit von freier Essigsäure der Fällung des Zinkoxydes durch Schwefelwasserstoffgas nicht hinderlich ist, während die Alkalien und Erden dadurch gelöst in der Flüssigkeit zurückbleiben.

Da die genannten Metalloxyde im isolirten Zustande nur schwer in Essigsäure sich auflösen, so verwandelt man sie dadurch in essigsaure Salze, dass man sie mit Schwefelsäure in einer Platinschaale unter fortwährendem Umrühren erhitzt, die freie Schwefelsäure gröstentheils durchs

Verdampfen verjagt und die gebildeten schwefelsauren Salze in Wasser löst. Diese Lösung wird sodann durch eine essigsaure Barytauflösung zersetzt und dadurch schwefelsaurer Baryt und essigsaure Metalloxyde erlangt.

2. Mangan.

Erkennung. Die Manganoxydulsalze sind theils löslich, theils unlöslich, entweder farblos oder von schwach rosenrother Farbe.

Aetzkali und Ammoniak geben damit weisse, an der Luft aber rasch braun werdende, in Salmiak lösliche Niederschläge.

Kohlensaures Kali und Natron fällen das Manganoxydul in der Siedhitze vollständig. Der Niederschlag ist kohlensaures Manganoxydul, weiss und in Salmiak unlöslich.

Schwefelwasserstoffgas erzeugt in sauren und neutralen Lösungen keinen oder einen nur geringen Niederschlag, Schwefelammonium aber giebt einen voluminösen, röthlichweissen, im Fällungsmittel unauflöslichen, in Essigsäure aber löslichen Niederschlag von Schwefelmangan.

Durch's Glühen mit Kali oder Natron besonders beim Hinzufügen von etwas Salpeter oder chlorsaurem Kali während des Schmelzens in einem Platinlöffelchen über der Weingeistlampe, färbt sich die Masse durch Bildung von mangansaurem Alkali grün.

Quantitative Bestimmung. Man fällt das Mangan in der Siedhitze durch kohlensaures Kali oder Natron, verdampft bis nahe zur Trockne und wäscht den unlöslichen weissen Rückstand, der aus kohlensaurem Manganoxydul besteht, mit Wasser aus, trocknet und glüht ihn, wodurch die Kohlensäure verjagt wird und Manganoxydoxydul zurückbleibt, aus dessen Gewichtsmenge man das Gewicht des Oxyduls oder Metalls berechnet. Wenn das Manganoxydul mit Salpetersäure oder Salzsäure, oder mit Kohlensäure verbunden ist, so kann man ein solches Salz auch mit Schwefelsäure versetzen, durch's Verdampfen bis zur Trockne und schwaches Rothglühen in einer tarirten Platinschale die flüchtige Säure, nebst der dabei befindlichen freien Schwefelsäure entfernen, das zurückbleibende wasserfreie schwefelsaure Manganoxydul alsdann aber wiegen, und aus seinem Gewichte die Quantität des Mangans oder der Verbindung des Mangans mit Sauerstoff berechnen.

9 Gran Manganoxydoxydul entsprechen 8,37396 Manganoxydul, oder 9,31302 Manganoxyd, oder 10,25199 Mangansuperoxyd.

9 Gran wasserfreies schwefelsaures Manganoxydul enthalten 4,23738 Manganoxydul.

Trennung des Mangans von den Alkalien.

Man macht die Flüssigkeit durch Ammoniak basisch, präcipitirt das Mangan durch Schwefelammonium als Schwefelmangan, löst den Niederschlag in Salzsäure und zersetzt die Lösung durch kohlensaures Kali oder Natron, wodurch man kohlensaures Manganoxydul bekömmt, das nun weiter, wie oben angezeigt, behandelt wird.

Trennung des Mangans von der Talkerde.

Die Lösung wird mit so viel Salmiak versetzt, dass sie mit Ammoniak keinen Niederschlag giebt, worauf das Mangan durch Schwefelammonium gefällt und weiter behandelt wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit macht man nachher durch Salzsäure sauer, verjagt durch's Erhitzen das Schwefelhydrogen aus derselben, filtrirt und präcipitirt auf bekannte Weise durch kohlensaures Natron oder Kali die Talkerde.

Trennung des Mangans vom Kalke.

Die Lösung wird auf die bei der Trennung der Talkerde vom Mangan angeführte Weise behandelt, der Kalk aber zuletzt durch oxalsaures Ammoniak gefällt. Ist nur wenig Mangan vorhanden, so kann man auch zuerst aus der stark mit Salmiak versetzten Flüssigkeit den Kalk durch oxalsaures Ammoniak fällen, aber möglichst rasch von der Flüssigkeit abfiltriren.

Trennung des Mangans von Thon-, Talk- und Kalkerde.

Das Verfahren ist verschieden je nach der Quantität des Manganoxyduls. Enthält dieselbe nur wenig Mangan, so versetzt man sie mit Salmiak, und präcipitirt nun nach und nach durch Ammoniak die Thonerde, und durch oxalsaures Ammoniak den Kalk. Die Talkerde wird endlich auf bekannte Weise von dem Manganoxydul getrennt. Es darf dabei nicht vergessen werden, dass mit der Thonerde etwas Talkerde und Manganoxydul mitgefällt wird, die man nach den früher mitgetheilten Methoden von einander sondert.

3. Eisen.

Erkennung. Das Eisen bildet mit Sauerstoff ein Oxydul und ein Oxyd, die sich beide mit Säuren zu Salzen vereinigen können, aber gegen verschiedene Körper ein sehr verschiedenes Verhalten zeigen.

A. Das Eisenoxydul wird aus seinen neutralen Lösungen durch Schwefelhydrogen unvollständig, als ein schwarzes voluminöses Präcipitat, als Schwefeleisen abgeschieden, das in Salzsäure und Salpetersäure unter Zersetzung sich mit Leichtigkeit auflöst. Aus sauren Lösungen wird es durch Schwefelhydrogen nicht gefällt.

Schwefelammonium präcipitirt das Eisen vollständig, und reicht das Ammonium desselben hin, die Säure in der sauren Lösung zu neutralisiren, so erfolgt auch die Fällung in solchen Lösungen.

Aetzkali und Ammoniak präcipitiren das Eisenoxydul vollständig aus seinen Lösungen. Der weiss auftretende Niederschlag wird an der Luft, indem er sich höher oxydirt, schnell braun.

Kohlensaures Kali, Natron und Ammoniak verhalten sich wie ihre ätzenden Alkalien.

Gallustinctur giebt beim Zutritt der Luft mit den Lösungen der Eisenoxydulsalze, wenn sie neutral oder mit essigsaurem Natron versetzt worden sind, eine schwarzblaue Färbung.

Kaliumeisencyanid bewirkt einen hellblauen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag.

Kaliumeisencyanür erzeugt einen hellblauen an der Luft dunkler werdenden Niederschlag.

B. Die Eisenoxydsalze werden zunächst durch dieselben Reagenzien erkannt, die Niederschläge treten jedoch zum Theil anders gefärbt auf; so erscheinen die durch ätzende und kohlensaure Alkalien bewirkten gelb oder braun, und der mit Gallustinctur erzeugte intensiv blauschwarz. Mit Kaliumeisencyanid erfolgt gar kein Niederschlag, die durch Schwefelhydrogen und Schwefelammonium aber hervorgerufenen sind wie bei den Eisenoxydulsalzen schwarz.

Charakteristisch für Eisenoxydsalze sind folgende Reagenzien:

Kaliumeisencyanür giebt einen dunkelblauen Niederschlag; auch in sauren Lösungen.

Bernsteinsaures und benzoesaures Ammoniak veranlassen in neutralen Lösungen bräunlichgelbe Präcipitate.

Schwefelcyankalium bewirkt in verdünnten Lösungen, sie mögen sauer oder neutral sein, eine kirschrothe Färbung, in conzentrirten aber einen braunrothen Niederschlag.

Vor dem Löthrohre liefert Borax mit beiden Oxyden in der äussern Flamme eine dunkelrothe Perle, phosphorsaures Natron dagegen in der innern Flamme eine grünliche, nach dem Erkalten aber farblose Perle. Durch Kali-Natronkohle werden beide Oxyde zu Metall reduzirt.

Quantitative Bestimmung. Das Eisen kann nur mit Sicherheit als Oxyd, nicht als Oxydul quantitativ bestimmt werden. Man muss es daher entweder vor der Fällung durch Chlor, Salpetersäure oder Salpetersalzsäure oxydiren, oder das Präcipitat später mit Salpetersäure erhitzen, dieselbe durch's Verdampfen verjagen und den Rückstand glühen. Das beste Fällungsmittel ist Aetzammoniakflüssigkeit, wobei man die Lösung erwärmt, und den Niederschlag nach gehörigem Auswaschen trocknet, glüht und wiegt. Kohlensaure Alkalien, sowie Aetzkali und Aetznatren sind nicht zu empfehlen, da das Präcipitat gern etwas davon aufnimmt.

Wenn man Schwefelammonium in einzelnen Fällen anzuwenden hat, so muss die Lösung bei der Präcipitation erwärmt, der Niederschlag mit Schwefelammonium haltigem Wasser ausgewaschen, hierauf durch Salpeter-Salzsäure zersetzt und das Eisen als Eisenoxyd präcipitirt werden.

Auch durch bernsteinsaures oder benzoesaures Ammoniak ist bisweilen das Eisenoxyd, besonders wo es in kleiner Menge, z. B. mit Manganoxyd vorkömmt, abzuscheiden. Die Lösung muss dabei vorsichtig durch Ammoniak neutral gemacht werden, der erhaltene Niederschlag aber wird geglüht, um die Säure zu zerstören, hierauf mit Salpetersäure übergossen und wieder bis zum Glühen erhitzt, wobei er vollständig als Eisenoxyd zurückbleibt.

39,29 Eisenoxyd entsprechen **35,29** Eisenoxydul, oder **27,28** metallischem Eisen.

Trennung des Eisenoxyds vom Manganoxydul.

Man versetzt die Lösung mit Salmiak, tröpfelt hierauf unter Umrühren so lange Ammoniakflüssigkeit hinzu, bis die Lösung eine rothbraune Farbe annimmt, ohne dass sich dabei jedoch Eisenoxyd abscheidet und fällt hierauf das Eisenoxyd durch bernsteinsaures Ammoniak. Eine durch etwas zuviel hinzugefügtes Ammoniak etwa eingetretene Trübung muss man vor der Fällung durch bernsteinsaures Ammoniak erst wieder durch Salzsäure beseitigen. Aus der vom Niederschlage gesonderten Flüssigkeit präcipitirt man hierauf das Manganoxydul auf bekannte Weise.

Trennung des Eisenoxyds von Talkerde.

Wenn die Lösung freie Salzsäure enthält, so präcipitirt man das Eisenoxyd durch Ammoniak, da die Talkerde aus einer chlorammoniumhaltigen Flüssigkeit durch Ammoniak nicht gefällt wird. Ist dies jedoch nicht der Fall, so muss man geradezu Salmiak hinzufügen. Die Talkerde wird später auf bekannte Weise aus der abfiltrirten Flüssigkeit gesondert.

Trennung des Eisenoxyds von Baryt und Strontia.

Man präcipitirt Baryt und Strontia durch Schwefelsäure und aus der vom Präcipitate abfiltrirten Flüssigkeit das Eisenoxyd durch Ammoniak.

Trennung des Eisenoxyds vom Kalk.

Das Eisenoxyd wird durch Ammoniak gefällt und nach möglichst schneller Absonderung des Niederschlags von der Flüssigkeit, letztere mit oxalsaurem Ammoniak versetzt, um den Kalk zu präcipitiren.

Trennung der Thonerde vom Eisenoxyde.

Wenn eine Lösung keine andern Erden oder Metalloxyde als Thonerde und Eisenoxyd enthält, so versetzt man sie im Ueberschuss mit Aetzkalilösung und kocht, wobei sich das Eisenoxyd in gelbbraunen Flocken abscheidet, während die Thonerde gelöst bleibt. Das Eisenoxyd wird nach der Absonderung aus der Flüssigkeit nochmals in Salzsäure gelöst und daraus wieder durch Ammoniak präcipitirt, um Spuren von Kali, die es gewöhnlich einschliesst, zu beseitigen; die Thonerde aber wird aus der Kalilösung, nachdem das Kali durch Salzsäure gesättigt worden ist, nochmals durch Ammoniakflüssigkeit geschieden.

Enthält eine Flüssigkeit neben Thonerde und Eisenoxyd, auch Kalk und Talkerde, so muss man sie mit Salmiak versetzen und dann erst durch Ammoniak die Thonerde und das Eisenoxyd fällen, wo Kalk und Talkerde gelöst bleiben.

4. Nickel.

Erkennung. Nickeloxydsalze besitzen eine mehr oder weniger

scharf hervortretende grüne Farbe, das Nickeloxydhydrat ist ein grünes, das Nickeloxyd ein graues Pulver.

Ammoniakflüssigkeit erzeugt in den Lösungen der Nickeloxydsalze einen voluminösen, hellgrünen Niederschlag, der in einem Uebermaass des Fällungsmittels mit röthlich blauer Farbe löslich ist, aber durch Kali wieder abgeschieden wird.

Aetzkali bewirkt einen hellgrünen Niederschlag, der sich in Ammoniak und in Salmiak auflöst.

Schwefelwasserstoff fällt die sauren Lösungen gar nicht, die neutralen aber unvollständig. Der Niederschlag von Schwefelnickel ist schwarz.

Schwefelammonium giebt einen schwarzen voluminösen Niederschlag, der weder in Alkalien, noch in einem Uebermaasse des Fällungsmittels löslich ist.

Kohlensaures Kali und Natron bewirken einen grünlichweissen Niederschlag, der ebenfalls in Ammoniakflüssigkeit und Salmiaklösung löslich ist.

Die Nickelsalze bilden mit Ammoniaksalzen Doppelsalze, aus welchen durch freies Ammoniak das Nickeloxyd nicht gefällt wird. Gerade so verhalten sich auch die Manganoxydul-, Kobaltoxydul- und Eisenoxydulsalze.

Cyankalium erzeugt einen gelblich grünen, im Fällungsmittel sich mit bräunlich gelber Farbe lösenden Niederschlag, indem sich das gefällte Cyannickel in ein lösliches Doppelsalz, Cyannickel-Cyankalium verwandelt. Durch Schwefelsäure und Salzsäure wird dieses Doppelsalz wieder zersetzt. Unter Blausäurebildung aus dem Cyankalium wird Cyannickel wieder abgeschieden, das erst beim Kochen mit diesen Säuren sich zersetzend löst.

Vor dem Löthrohre wird Nickeloxyd durch Kali-Natronkohle leicht reduzirt. Beim Schlämmen hinterbleibt ein grauweisses magnetisches Metallpulver.

Borax und phosphorsaures Natron geben mit Nickelsalzen in der äussern Flamme klare Gläser von dunkelgelber ins Rothbraune übergehender Farbe, die aber beim Erkalten beinahe farblos erscheinen.

Quantitative Bestimmung. Nur durch Aetzkali und Aetznatron erfolgt eine vollkommene Fällung des Nickeloxyds aus seinen Auflösungen, die aber dabei bis zum Sieden erhitzt werden müssen. Der Niederschlag wird mit heissem Wasser ausgesüsst, geglüht, getrocknet, gewogen und als Nickeloxyd in Rechnung genommen.

Trennung des Nickeloxyds von Manganoxydul und Eisenoxyd.

Kohlensaures Ammoniak löst das Nickeloxyd auf, das Manganoxydul aber nicht. Auf gleiche Weise lässt sich das Nickeloxyd auch vom Eisenoxyde trennen, nicht aber von Eisenoxydul, welches mit Ammoniaksalzen lösliche Doppelsalze bildet.

Trennung des Nickeloxyds von Kobaltoxyd.

Man präcipitirt die beiden Metalloxyde durch Cyankalium und löst sie sodann im Fällungsmittel wieder auf. Erhitzt man die Lösung nach dem Zusatz einer Säure, die jedoch im Ueberschuss vorhanden sein muss, bis zum Sieden, so scheidet sich das Cyannickel wieder ab, während das Cyankobalt gelöst bleibt. Obgleich durch diese Methode die Anwesenheit des Nickels erkannt wird, so erleidet ihre practische Ausführung doch, je nach der Quantität der beiden Metalle, verschiedene Modificationen, um eine vollkommene Scheidung derselben dadurch herbeizuführen. Nur bei Anwesenheit von Nickel stellt sich dieser Niederschlag ein, er kann aber auch Cyankobalt enthalten, und bedarf nun zur Trennung beider Metalle aus dem Doppelcyanide, je nach dem quantitativen Verhältniss der beiden Metalle, eine verschiedene Behandlung, wie solche Fresenius, der diese Methode der Trennung angegeben, in seiner Anleitung zur qualitativen Analyse, 3te Auflage, S. 90 folgender Gestalt beschreibt:

„Um uns die Zusammensetzung der entstehenden Niederschläge und überhaupt den Vorgang zu erklären, sind drei besondere Fälle in's Auge zu fassen, deren Verschiedenheit durch die ungleiche relative Menge des Nickels und Kobalts bedingt wird.

1) Ni : Co = 3 Aeq. : 2 Aeq.
2) Ni : Co = 3 Aeq. : 2 Aeq. + x
3) Ni : Co = 3 Aeq. + x : 2 Aeq.

Wir bekommen demnach im ersten Falle in die Lösung 1 Aeq. Kobaltcyanidkalium ($Cy_6 Ni_3 + 3 Ka$) und 3 Aeq. Cyannickel-Cyankalium ($Cy_3 Ni_3 + Cy_5 Ka_5$), und wenn wir dieser Lösung Salzsäure im Ueberschuss zusetzen, so erhalten wir, indem das Cyannickel-Cyankalium zersetzt wird, und das Kalium im Kobaltcyanidkalium mit dem Nickel im Cyannickel seine Stelle tauscht, einen schmutzig grünen Niederschlag von Kobaltcyanidnickel ($Cy_6 Co_2 + 3Ni$), der alles Nickel und alles Kobalt enthält; ausserdem bildet sich Chlorkalium und Cyanwasserstoffsäure. —

Im zweiten Falle bekommen wir ebenfalls einen Niederschlag von Kobaltcyanidnickel; dieser enthält aber jetzt wohl alles Nickel, nicht aber alles Kobalt, denn der Ueberschuss des Kobaltcyanidkaliums wird ja nicht zersetzt. — Im dritten endlich entsteht ein Niederschlag von Kobaltcyanidnickel, der alles Kobalt und einen Theil des Nickels enthält, gemengt mit unlöslichem Cyannickel, welches den Rest des Nickels enthält. Der erstere ist entstanden wie im Falle 1), das Cyannickel aber durch Zersetzung des überschüssigen Cyannickel-Cyankaliums. Es ergiebt sich hieraus auf's deutlichste, dass Nickel immer eine nothwendige Bedingung zum Entstehen des Niederschlags ist, und dass daher ein solcher über seine Anwesenheit keinen Zweifel lassen kann. — Da Kobalt durch sein ausgezeichnetes Verhalten vor dem Löthrohre unter allen Umständen sicher und leicht zu entdecken ist, so bedürfte es eigentlich zum Erkennen beider Metalle keiner weitern Angaben mehr, aber weil die völlige Scheidung derselben jetzt sehr nahe liegt, so soll sie noch kurz mit einigen Worten berührt werden. Im ersten und zweiten der oben erwähnten Fälle dürfen wir nämlich nach dem Zusatz von Salz-

säure die Flüssigkeit sammt dem darin suspendirten Niederschlage von Kobaltcyanidnickel nur erhitzen, bis die freie Blausäure vertrieben ist (wobei sowohl das Kobaltcyanidnickel, als auch das im Falle 2) vorhandene Kobaltcyanidkalium unverändert bleibt), um alsdann das Kobaltcyanidnickel durch Zusatz von kaustischem Kali ganz einfach in Kobaltcyanidkalium, welches gelöst bleibt, und in Nickeloxyd, welches sich als Hydrat abscheidet, zu zerlegen. — Im Falle 3) aber müssen wir mehr Salzsäure zusetzen und damit so lange kochen, bis das in dem Niederschlage enthaltene Cyannickel (welches durch Kali nur unvollständig zerlegt werden würde) in Chlornickel verwandelt und bis die dabei entstehende Blausäure völlig vertrieben ist, um alsdann durch Kochen mit kaustischem Kali alles Nickel als unlösliches Oxydhydrat und alles Kobalt als lösliches Kobaltcyanidkalium zu erhalten."

Ueber die Trennung des Nickeloxyds von Kobaltoxyd s. Rose's analyt. Chem. II, 130.

Trennung des Nickeloxyds vom Eisenoxyde.

Ist nur wenig Eisenoxyd im Verhältniss zum Nickeloxyde in der Lösung enthalten, so fällt man das Eisenoxyd aus der durch Ammoniak schwach basisch gemachten Lösung durch bernsteinsaures Ammoniak. Im entgegengesetzten Falle aber versetzt man die Lösung in hinreichender Menge mit Salmiak, präcipitirt das Eisenoxyd durch Aetzammoniak, filtrirt es schnell ab und zersetzt endlich die Lösung durch Aetzkali in der Siedhitze, um das Nickeloxyd zu gewinnen.

5. Kobalt.

Erkennung. Schwefelwasserstoffgas verhält sich gegen saure Kobaltoxydlösungen indifferent. Aus basischen Lösungen fällt es Schwefelkobalt vollständig, aus neutralen aber nur unvollständig.

Schwefelammonium bewirkt vollständige Abscheidung, auch ist das Präcipitat in einem Ueberschusse des Fällungsmittels unauflöslich.

Aetzkali erzeugt einen unauflöslichen, voluminösen, röthlichblauen Niederschlag (Kobaltoxydhydrat), der beim Hinstellen grünlichgelb und bräunlich, beim Kochen aber bräunlich oder blassröthlich erscheint.

Ammoniak giebt einen röthlichblauen, voluminösen, auf Zusatz von Chlorammonium oder salpetersaurem Ammoniak sich wieder lösenden Niederschlag.

Kohlensaures Kali und Natron erzeugen bläulichrothe Präcipitate, die in Ammoniak und Salmiak löslich sind.

Cyankalium erzeugt in einer mit Salzsäure angesäuerten Kobaltlösung einen bräunlich weissen Niederschlag von Kobaltcyanür, der sich bei Anwesenheit von freier Blausäure als Kobaltcyanid löst, und durch Säuren nicht wieder geschieden wird.

Vor dem Löthrohre wird die Boraxperle auf Platindrath durch Kobalt und dessen Salze blau, bei einem Uebermaass von Kobalt aber schwarz gefärbt.

Durch Kali-Natronkohle werden die Kobaltsalze auf Kohle reducirt und das Kobalt als ein metallisches, graues, magnetisches Pulver abgeschieden.

Quantitative Bestimmung. Man fällt das Kobaltoxyd in der Siedhitze aus seiner Lösung durch Aetzkali, wäscht das schmutzig rosenrothe Hydrat mit heissem Wasser aus, trocknet und glüht es, worauf es schwarz erscheint. Es kann bei vorsichtigem Glühen als reines Kobaltoxyd (CoO) betrachtet werden, gewöhnlich aber enthält es etwas Kobalthyperoxyd und muss deshalb bei sehr genauen Bestimmungen durch Wasserstoffgas reduzirt werden, worauf man aus dem erhaltenen Kobaltmetall die Quantität des Oxyds berechnet.

Aus Flüssigkeiten, welche Ammoniak oder Ammoniaksalze enthalten, präcipitirt man das Kobaltoxyd am geeignetsten durch Schwefelammonium, wäscht das gewonnene Schwefelkobalt mit Wasser, dem etwas Schwefelammonium zugesetzt wurde, aus, und digerirt es hierauf mit Königswasser, filtrirt die Lösung vom ausgeschiedenen Schwefel ab und präcipitirt endlich das Kobaltoxyd durch Kali wieder aus der Lösung.

Trennung des Kobaltoxyds vom Zinkoxyde.

Man verwandelt die beiden Oxyde in essigsaure Salze, versetzt die Lösung mit freier Essigsäure, präcipitirt das Zink sodann durch Schwefelwasserstoffgas und später das Kobaltoxyd durch Aetzkali.

Trennung des Kobaltsoxyds vom Eisenoxyde.

Die Lösung wird mit Salmiak versetzt und hierauf nach der Neutralisation mit Ammoniak das Eisenoxyd durch bernsteinsaures Ammoniak abgeschieden. Das Kobalt präcipitirt man aus der abfiltrirten Flüssigkeit durch Schwefelammonium.

Trennung des Kobaltoxyds von der Talkerde.

Aus der mit Salmiak versetzten Lösung fällt man zuerst das Kobalt durch Schwefelammonium und hierauf die Talkerde durch's Kochen mit kohlensaurem Kali.

Trennung des Kobaltsoxyds vom Kalke.

Wenn die Lösung mit so viel Salmiak versetzt worden ist, dass Ammoniakflüssigkeit kein Kobaltoxyd präcipitirt, so trennt man zuerst den Kalk durch oxalsaures Ammoniak und hierauf das Kobaltoxyd durch Schwefelammonium.

Trenung des Kobaltoxyds von Baryt und Strontia.

Man fällt die beiden Erden durch Schwefelsäure und nach Beseitigung des Präcipitäts aus der Flüssigkeit das Kobaltoxyd durch Kalilösung.

Trennung des Kobaltoxyds von den Alkalien.

Durch Schwefelammonium.

6. Chrom.

Erkennung. Das Chrom bildet mit Sauerstoff eine Säure, die Chromsäure, und ein basisches Oxyd, das Chromoxyd. Die Chromsäure erscheint als eine krystallinische Masse, auch in nadel- und säulenförmigen Krystallen von scharlachrother Farbe, die an der Luft Wasser absorbiren und zerfliessen, und mit Basen rothe, oder gelbe, grösstentheils in Wasser unlösliche Salze bilden. Das Chromoxyd besitzt eine grüne und das Hydrat eine bläulich grüne Farbe; letzteres löst sich leicht in Säuren, ersteres, wenn es geglüht worden, sehr schwer. Die Farbe der Chromoxydsalze ist grün, auch selbst noch bei grosser Verdünnung. Die Salze des schwerlöslichen Oxyds sind hellviolett und eben so wie ihr Oxyd in Wasser und Säuren unlöslich.

A. Die Chromoxydsalze werden aus ihren Lösungen
1) durch Schwefelhydrogen nicht gefällt, sie mögen sauer, neutral oder basisch sein.
2) Schwefelammonium erzeugt in denselben ein graublaues, voluminöses Präcipitat (Chromoxydhydrat), das unauflöslich im Fällungsmittel, aber vollständig, wenn auch langsam löslich ist in kohlensaurem Ammoniak.
3) Aetzkali giebt einen bläulichgrünen Niederschlag, der sich in einem Uebermaasse von Kali mit smaragdgrüner Farbe wieder auflöst. Wird die Lösung längere Zeit gekocht, so scheidet sich dasselbe, wenn nicht zu viel Kali angewendet worden war, vollständig wieder ab, eben so wenn der Lösung Chlorammonium zugesetzt worden war. Der Niederschlag ist Chromoxydhydrat.
4) Aetzammoniak präcipitirt beim Kochen das Chromoxyd vollständig als blaugrünes Hydrat.
5) Kohlensaures Natron und Kali geben grünlich blaue, beim Stehen in's Röthlichblaue übergehende, etwas im Fällungsmittel auflösliche Präcipitate.

Borax und Phosphorsalz geben auf Platindrath in der Reductions- und Oxydationsflamme des Löthrohrs mit Chromoxyd und dessen Salzen klare in der Hitze gelblichgrüne, nach dem Erkalten smaragdgrüne Perlen.

B. Die chromsauren Salze werden
a) durch Schwefelhydrogengas dergestalt zersetzt, dass die Chromsäure unter Bildung von Wasser und Schwefelsäure u. unter Abscheidung von Schwefel zu Chromoyxd desoxydirt wird, wobei Erwärmung der Flüssigkeit die Zersetzung begünstigt. Die Lösung erscheint grün.
2) Auch durch schweflige Säure und durch Erhitzen mit Salzsäure beim Zusetzen von Weingeist oder Zink, erfolgt diese partielle Desoxydation durch Ueberführung der

Chromsäure auf Chromoxyd; auch durch's Erhitzen mit mehreren organischen Säuren, als Weinsäure, Oxalsäure, Aepfelsäure, Citronsäure etc.

3) Die in Wasser löslichen chromsauren Alkalien geben mit salpetersaurem Silberoxyd einen dunkelpurpurrothen Niederschlag von chromsaurem Silberoxyd, der in Salpetersäure und in Ammoniak löslich ist; mit essigsaurem Bleioxyd erfolgt ein gelber durch's Erwärmen roth werdender Niederschlag von chromsaurem Bleioxyd; Chlorbarium erzeugt ein gelblichweisses in Salpetersäure und Salzsäure lösliches Präcipitat von chromsaurem Bleioxyd.

4) Durch's Zusammenschmelzen der unlöslichen chromsauren Salze mit kohlensaurem Natron oder Kali und Salpeter, werden dieselben zerlegt. Es bildet sich chromsaures Alkali, das mit Wasser ausgezogen werden kann, während das Metalloxyd rein, oder mit Kohlensäure verbunden zurückbleibt.

5) Mit salpetersaurem Quecksilberoxydul erzeugen die chromsauren Alkalien einen hellrothen Niederschlag von chromsaurem Quecksilberoxydul, der beim Glühen, wo das Quecksilber sich verflüchtigt, grünes, in Säuren und Wasser unlösliches Chromoxyd hinterlässt.

Quantitative Bestimmung. Das Chrom kann nur als Chromoxyd mit Genauigkeit bestimmt werden, wesshalb auch die Chromsäure in den chromsauren Salzen auf Chromoxyd zu reduciren, und dann erst zu fällen ist. Die chromsauren Salze werden zu diesem Behuf mit gewässerter Salzsäure unter allmäliger Hinzufügung von Alkohol gekocht, und die grüne Lösung dann erst durch Ammonium in der Siedhitze präcipitirt, wenn die Chromsäure in einem chromsauren Alkali zu bestimmen war. Hat man chromsaures Silber- oder Bleioxyd zu zerlegen, so muss man die durchs Kochen gebildete Chromchloridlösung etwas verdunsten, hierauf mit Weingeist und Salzsäure versetzen und vom ausgeschiedenen Chlorblei oder Chlorsilber abfiltriren, abermals verdampfen, den Rückstand wieder in Wasser lösen und endlich das Chromoxyd heiss mit Ammoniak präcipitiren.

War die Chromsäure mit Kalk, Baryt- oder Strontianerde verbunden, so werden diese Verbindungen auf ähnliche Weise behandelt. Nach dem Kochen mit Weingeist und Salzsäure fällt man jedoch zuerst aus der mit Weingeist versetzten Lösung die Erden durch Schwefelsäure, und hierauf das Chromoxyd durch Ammoniak.

Die Talkerde trennt man dadurch vom Chromoxyde, dass man die salzsaure Lösung mit überschüssigem Quecksilberoxyde digerirt, wodurch das Chromoxyd gefällt wird, während die Talkerde aufgelöst bleibt. Man kann auch das talkerdehaltige Chromoxyd glühen, und dann mit Essigsäure auskochen, welche die Talkerde löst, das Chromoxyd aber zurücklässt.

Trennung des Chromoxyds von Eisen-, Mangan-, Nickel- und Zinkoxyd.

Man glüht die Verbindung mit einem Gemeng von kohlensaurem

Kali und Salpeter so lange im Platintiegel, bis der grösste Theil des Salpeters zersetzt worden ist, laugt hierauf das gebildete chromsaure Kali mit Wasser aus, verwandelt die Chromsäure auf oben angeführte Weise durch Kochen mit Salzsäure und Alkohol in Chromoxyd und präcipitirt es endlich durch Ammoniak. Die zurückgebliebenen Metalloxyde werden auf die bei diesen Metallen angezeigte Weise von einander geschieden und bestimmt.

40,205 geglühtes Chromoxyd entsprechen **52,22** Chromsäure.

7. Wismuth.

Erkennung. Die Wismuthoxydsalze werden sowohl von Schwefelammonium als von Schwefelwasserstoffgas in basischen, neutralen und sauren Lösungen vollständig zersetzt und dadurch ein schwarzer Niederschlag von Schwefelwismuth gebildet. Nur aus sehr viel freie Säure haltigen Lösungen erfolgt durch Schwefelwasserstoffgas ihre Zersetzung unvollständig. Die Lösungen des salpetersauren Wismuthoxyds und des Wismuthchlorids werden durch Verdünnung mit Wasser dergesalt zersetzt, dass ein saures und ein basisches Salz entsteht, wobei ersteres in der Flüssigkeit gelöst bleibt, während letzteres als ein glänzend weisses feinkrystallinisches Pulver sich abscheidet. Enthält die salpetersaure Lösung Schwefelsäure, Salzsäure oder Salmiak, so stellt sich kein Niederschlag ein, eben so, wenn sie viel freie Salpetersäure enthält. Man hat dieselbe daher erst abzustumpfen, und wendet zu diesem Behufe Bleiessig an. Der Niederschlag ist unlöslich in Weinsäure und unterscheidet sich dadurch von den basischen Antimonsalzen, die auf ähnliche Weise entstehen, sich aber in Weinsäure auflösen.

Aetzkali und Ammoniak erzeugen einen weissen, im Uebermaase des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag von Wismuthoxydhydrat, der beim Glühen sein Wasser verliert, dunkelgelb erscheint, nach dem Erkalten aber gelb auftritt, und sich leicht in Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure auflöst.

Kohlensaures Kali und Natron zersetzen die Wismuthoxydsalze, besonders beim Kochen, vollständig, kohlensaures Wismuthoxyd als weisses Präcipitat abscheidend.

Vor dem Löthrore geben die Wismuthoxydsalze einen gelben Beschlag auf Kohle, und besonders mit Kali-Natronkohle geglüht, werden sie leicht reducirt und ein Wismuthkorn erhalten, das sich durch seine Sprödigkeit charakterisirt, wenn es im Agatmörser zerdrückt wird.

Quantitative Bestimmung. Man digerirt das salpetersaure Salz mit kohlensaurem Ammoniak, sammelt, trocknet und glüht das erhaltene Präcipitat im Porzellantiegel über der Weingeistlampe und wiegt es. Es ist wasserfreies, reines Wismuthoxyd.

Kohlensaures Kali und Natron können das kohlensaure Ammoniak nicht vertreten, weil das Präcipitat sonst stets etwas von dem Alkali zurückhält. Enthielt die Lösung Salzsäure, so ist der Niederschlag Chlorwismuthhaltig. In solchem Falle und überhaupt bei Chlorwismuth, muss man das Salz durch Schwefelammonium zersetzen, das Schwefelwismuth in Salpetersäure lösen und hierauf mit kohlensaurem Ammoniak fällen.

Trennung des Wismuthoxyds von den Alkalien.

Man digerirt die Lösung mit kohlensaurem Ammoniak und behandelt den Niederschlag in vorbeschriebener Weise.

Trennung des Wismuthoxyds von Eisen-, Zink- und Manganoxyd.

Die salpetersaure Lösung dieser Metalloxyde wird mit Essigsäure angesäuert, hierauf stark mit Wasser verdünnt und gewaschenes Schwefelwasserstoffgas hineingeleitet. Das Wismuth wird als Schwefelwismuth abgeschieden, die andern Metalle aber, die durch Schwefelwasserstoffgas aus ihren sauren Lösungen nicht gefällt werden, bleiben in der Flüssigkeit zurück.

Trennung des Wismuthoxyds vom Bleioxyde.

Man vermischt die salpetersaure Lösung der beiden Metalle im Ueberschuss mit Schwefelsäure, verdampft bis zur Trockene, verjagt durch schwaches Glühen die freie Schwefelsäure und trennt hierauf durch Wasser das leichtlösliche schwefelsaure Wismuthoxyd vom schwerlöslichen schwefelsauren Bleioxyde. Nachdem letzteres nochmals schwach geglüht und gewogen worden, berechnet man aus seinem Gewichte die Quantität des Bleioxyds. Aus der Lösung wird das Wismuthoxyd durch kohlensaures Ammoniak geschieden.

8. Blei.

Erkennung. Durch Schwefelwasserstoffgas wird das Blei aus seinen verdünnten sauren, neutralen und basischen Lösungen als Schwefelblei, in Gestalt eines schwarzen, voluminösen Niederschlags vollständig abgeschieden. Nur sehr saure oder concentrirte Lösungen, besonders phosphorsaure und schwefelsaure, werden unvollständig zersetzt.

Schwefelammonium präcipitirt es aus allen vollständig. Der Niederschlag ist unlöslich in einem Uebermasse des Fällungsmittels, aber löslich in concentrirter Salpetersäure und Salzsäure.

Durch Aetzkali entsteht ein weisser, voluminöser, bei einem Uebermaase von Kali wieder löslicher Niederschlag, der aber durch kohlensaures Ammoniak, nicht durch Aetzammoniak, wieder abgeschieden wird.

Ammoniak präcipitirt das Bleioxyd als Hydrat aus den Verbindungen mit Mineralsäuren, nicht aus einer verdünnten Lösung in Essigsäure.

Kohlensaures Kali und Natron fällen kohlensaures Bleioxyd, in Gestalt eines weissen, voluminösen, beim Kochen pulverig werdenden Niederschlags, vollständig.

Schwefelsäure giebt ein weisses Präcipitat von schwefelsaurem Bleioxyd;

Chromsaures Kali einen gelben Niederschlag von chromsaurem Bleioxyd, der sich in Kali löst.

Salzsäure präcipitirt das Blei als Chlorblei, das in Wasser schwerlöslich, in mit Salzsäure vermischtem Alkohol unauflöslich ist, und beim Uebergiessen mit Ammoniakflüssigkeit sich nicht verändert, wodurch es sich vom Chlorsilber und vom Quecksilberchlorür unterscheidet.

Zinkmetall scheidet das Blei aus seinen verdünnten Lösungen in metallischen Blättern ab.

Vor dem Löthrohre werden die Bleisalze durch Kali-Natronkohle leicht reducirt.

Für sich allein auf Kohle geglüht, geben sie in der Oxydationsflamme einen gelben Beschlag.

Quantitative Bestimmung. Man präcipitirt das Bleioxyd aus neutralen oder besser schwach basisch gemachten Lösungen durch oxalsaures Ammoniak, lässt den Niederschlag durch ruhiges Hinstellen sich absetzen, trennt sodann die Flüssigkeit davon, giebt ihn auf ein Filter und trocknet ihn. Er wird nachher vom Filter abgenommen, und nachdem man das Filter für sich vorher in einem tarirten Porzellantiegel eingeäschert hat, in demselben Tiegel geglüht, wodurch er zersetzt wird und reines Bleioxyd zurücklässt, dessen Gewicht die Gewichtszunahme des Tiegels ausdrückt. Das Filter wird darum allein geglüht, damit dasselbe bei seiner ersten Verkohlung nicht eine Reduction von Bleioxyd veranlasse. Ein Platintiegel darf nicht angewendet werden, weil Blei mit Platin eine leichtflüssige Legirung bildet; in ähnlicher Weise verhalten sich auch Antimon, Kadmium, Wismuth u. e. a. Metalle zu Platin.

Man kann das Bleioxyd auch durch kohlensaures Ammoniak, wobei man die Flüssigkeit erwärmt, abscheiden, und nach dem Auswaschen und Trocknen glühen und wiegen.

Schwefelsäure scheidet das Blei vollständig aus seinen Lösungen ab, besonders wenn sie im Ueberschuss angewendet wird. Man verdampft hierauf das Ganze zur Trockne und entfernt durch schwaches Glühen die freie Säure, worauf man, wenn etwa in Wasser lösliche schwefelsaure Salze vorhanden sein sollten, diese mit Wasser extrahirt und hierauf das schwerlösliche schwefelsaure Bleioxyd nochmals erhitzt und wiegt.

151,88 schwefelsaures Bleioxyd enthalten 111,73 Bleioxyd oder 103,72 Blei.

Hat man das Bleioxyd oder das Blei aus dem durch Fällung mit Schwefelwasserstoffgas oder durch Schwefelammonium erhaltenen Schwefelblei zu bestimmen, so wird dasselbe in einer bedeckten Platin- oder Porzellanschale mit rauchender Salpetersäure in kleinen Portionen übergossen, um den Schwefel in Schwefelsäure, das Blei aber in Bleioxyd zu verwandeln, also schwefelsaures Bleioxyd zu bilden, das man hierauf noch mit etwas Schwefelsäure übergiesst, zur Trockne bringt und glüht.

Die Superoxyde des Bleis werden durch's Glühen partiell desoxydirt und in Bleioxyd verwandelt, aus dessen Gewichtsmenge die Quantität des entwichenen Sauerstoffs durch Subtraction von dem angewandten Gewichte des Superoxyds sich ergiebt.

Trennung des Bleioxyds vom Kadmiumoxyde.

Man löst in Salpetersäure und fällt das Bleioxyd durch Schwefel-

säure. Aus der zur Trockne gebrachten Lösung wird das schwefelsaure Kadmiumoxyd mit Wasser extrahirt und das Kadmium, wie bei diesem Metalle angegeben, geschieden.

Trennnung des Bleioxyds von den durch Schwefelwasserstoffgas aus sauren Lösungen nicht gefällt werdenden Metallen, so wie von den Erden und Alkalien.

Man präcipitirt das Blei durch gewaschenes Schwefelhydrogengas und verwandelt den gehörig ausgewaschenen Niederschlag nach obiger Methode durch rauchende Salpetersäure in schwefelsaures Bleioxyd.

9. Silber.

Erkennung. Schwefelwasserstoffgas und Schwefelammonium fällen das Silber aus sauren, neutralen und basischen Lösungen vollständig als schwarzes Schwefelsilber, das weder in einem Uebermasse des Fällungsmittels, noch in verdünnten Säuren und Alkalien auflöslich ist, durch kochende Salpetersäure aber, unter Abscheidung von Schwefel, zersetzt wird.

Salzsäure ist das beste Fällungsmittel. Sie erzeugt einen weissen, in Wasser und Salzsäüre unlöslichen, in Ammoniakflüssigkeit aber leichtlöslichen und aus derselben wieder durch Salpetersäure fällbaren Niederschlag von Chlorsilber.

Aetzkali und Aetzammoniak scheiden braunes Silberoxyd ab, das von Ammoniak, nicht aber von Kali vollständig wieder aufgelöst wird.

Jodkalium giebt mit salpetersaurem Silber einen gelblichweissen Niederschlag von Jodsilber, der sich durch seine Unlöslichkeit in Ammoniak vom Chlorsilber unterscheidet.

Chromsaures Kali erzeugt einen rothbraunen Niederschlag von chromsaurem Silberoxyd.

Vor dem Löthrohre geben die Silbersalze mit Kali-Natronkohle in der Kohlengrube ein metallisches Silberkorn.

Ameisensaures Natron scheidet beim Kochen das Silber metallisch aus seinen Lösungen ab.

Quantitative Bestimmung. Man präcipirt das Silber aus seiner stark verdünnten, mit Salpetersäure angesäuerten und erwärmten salpetersauren Silberoxydlösung durch Salzsäure, wäscht den Niederschlag mit durch Salpetersäure angesäuertem Wasser aus, trocknet und glüht ihn in einem Porzellanschälchen. Aus dem Gewichte des erhaltenen Chlorsilbers berechnet man die Quantität des Silbers oder des Silberoxyds. Bei kleinen Quantitäten trocknet man das Filter mit seinem Inhalte nur im Wasserbade scharf aus, verbrennt es sodann und wiegt den Rückstand.

151,78 Chlorsilber entsprechen 116,31 Silberoxyd oder 108,3 Silber.

Bei dem Aussüssen des Chlorsilbers lässt man durch ruhiges Hinstellen das rasch zu Boden sinkende Chlorsilber sich absetzen und giesst

dann die klare Flüssigkeit davon ab. Dieses Verfahren wird mehrmals wiederholt, indem man es mit erwärmtem salpetersäurehaltigem Wasser auswäscht, worauf es endlich auf einem Filter gesammelt wird.

Trennung des Silbers von Erden, Alkalien, Quecksilber und Blei.

Die Abscheidung des Silbers von Erden und Alkalien wird aus der salpetersauren Lösung derselben durch Salzsäure, wie oben angeführt wurde, bewirkt.

Befindet sich das Quecksilber als Oxydul in der Lösung, so muss man dasselbe durch's Kochen der Lösung mit Salpetersäure in Oxyd verwandeln, und das Silber alsdann durch Salzsäure zuerst präcipitiren.

Enthält die Lösung Bleioxyd, so präcipitirt man das Silber durch Salzsäure; dabei muss jedoch die Lösung sehr stark verdünnt sein und der Niederschlag gehörig ausgewaschen werden, um etwa mit gefälltes Chlorblei wieder aufzulösen.

Man kann die stark verdünnte Lösung auch mit Schwefelsäure versetzen, und dadurch das Blei als schwefelsaures Bleioxyd präcipitiren. Auch hier muss das Präcipitat gut ausgewaschen werden, damit nicht etwa etwas schwefelsaures Silberoxyd dabei bleibe, das in Wasser schwerlöslich ist, worauf man das Silber später ebenfalls druch Salzsäure als Chlorsilber abscheidet.

19. Quecksilber.

Erkennung. Das Quecksilber hat 2 Oxydationstufen, ein Oxydul und ein Oxyd, die sich beide mit Säuren verbinden und so zwei Reihen von Salzen, Quecksilberoxydul- und Quecksilberoxydsalze geben. Das Quecksilberoxydul ist schwarz, das Quecksilberoxyd gelblich roth. Die Salze der beiden Oxyde zeigen gegen mehrere Reagenzien ein verschiedenes Verhalten, und können dadurch von einander unterschieden werden. Es ist folgendes:

Quecksilberoxydulsalze.	Quecksilberoxydsalze.
1) Schwefelwasserstoffgas erzeugt sogleich einen schwarzen Niederschlag, gleichviel ob die Lösung sauer, neutral oder basisch ist, der weder von verdünnten Säuren, noch von kochender concentrirter Salpetersäure, noch von alkalischen Schwefelmetallen gelöst wird. Durch Kali wird er zersetzt, indem [sich doppelt Schwefelquecksilber löst, und metallisches Quecksilber abscheidet. Im Königswasser ist er vollkommen löslich.	1) Ebenso; doch erscheint der Niederschlag erst weiss, dann gelb und endlich schwarz, weil zuerst etwas unzersetztes Quecksilberoxydsalz mit niederfällt. Die Quecksilberoxydsalze werden eben so vollständig, wie die Quecksilberoxydulsalze durch Schwefelhydrogen zersetzt, es muss nur die rechte Menge hineingeleitet werden.

2) Schwefelammonium präcipitirt die Oxydulsalze ebenfalls vollständig. Der schwarze Niederschlag ist unlöslich in einem Uebermasse des Fällungsmittels, aber auflöslich beim Zusatz von Kali unter Abscheidung von metallischem Quecksilber. Er wird weder von Salzsäure noch von Salpetersäure zersetzt, wohl aber von Königswasser gelöst.

2) Eben so; doch erscheint auch hier der Niederschlag zuerst gelblich oder bräunlich, indem ein Doppelsalz aus Schwefelquecksilber und unzersetztem Quecksilbersalze sich präcipitirt, das aber bei einem Uebermaasse von Schwefelammonium sich wieder zersetzt, so dass das Quecksilber vollständig präcipitirt wird. Gegen Salz- und Salpetersäure und gegen Königswasser verhält er sich, wie das Quecksilbersulphür.

3) Aetzkali giebt einen schwarzen Niederschlag von Quecksilberoxydul, der in einem Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich, aber leichtlöslich in Salpetersäure ist. Mit Salzsäure bildet er unlösliches weisses Quecksilberchlorür.

3) Das Präcipitat ist gelb, Quecksilberoxydhydrat, wenn ein Ueberschuss von Kali angewendet wurde; bei unzureichender Menge entsteht ein basisches Salz von rothbrauner Farbe. Es ist löslich in Salzsäure. Wenn Ammoniaksalze vorhanden sind, so entsteht ein weisser Niederschlag, eine Verbindung von Quecksilberoxydsalz mit Quecksilberamid.

4) Ammoniakflüssigkeit giebt einen schwarzen Niederschlag, der unlöslich im Fällungsmittel und ein basisches Quecksilberoxydul-Ammoniaksalz ist, aus 1 Aeq. salpetersaurem Ammoniak u. 3 Aeq. Quecksilberoxydul bestehend.

4) Es entsteht ein weisser Niederschlag, wie beim Kali angezeigt wurde, der, wenn salpetersaures Quecksilberoxyd angewendet worden war, in einem Uebermaasse davon sich löst, auf Zusatz von Kochsalz oder Salmiak aber wieder abgeschieden wird. Wurde Quecksilberchlorid genommen, so ist er eine Verbindung von Quecksilberchlorid mit Amid ($Hg\ Cl + Hg\ NH_2$).

5) Kohlensaures Kali bewirkt einen grauschwarzen Niederschlag.

5) Der Niederschlag ist braun- od. ziegelroth; ein basisches Salz.

6) Salzsäure, sowie Chlorkalium u. Chlornatrium, präcipitiren Quecksilberchlorür als weisses, unlösliches Pulver.

6) Verhalten sich indifferent und geben kein Präcipitat.

7) Jodkalium veranlasst einen gelblich grünen Niederschlag von Quecksilberjodür.

7) Einen scharlachrothen Niederschlag von Quecksilberjodid. Es darf jedoch weder von der einen noch von der andern Lösung ein Ueberschuss da sein.

8) Zinnchlorür giebt einen grauen Niederschlag von metallischem Quecksilber, der sich beim Kochen mit Salzsäure zu kleinen Kügelchen vereinigt.

8) Eben so, nur muss ein Ueberschuss von Zinnchlorürlösung angewendet werden. Anfangs erscheint der Niederschlag weiss, von gebildetem Quecksilberchlorür, das aber nachher wieder zersetzt wird.

9) Kupferfolie und Goldblättchen überziehen sich mit metallischem Quecksilber, wenn die Lösung schwach sauer und besonders erwärmt angewendet wird. Beim Erhitzen der Metalle über der Weingeistlampe verflüchtigt sich das Quecksilber wieder und unterscheidet sich dadurch vom Silber.

9) Wie bei den Quecksilberoxydulsalzen.

10) Mit Kali-Natronkohle in einer pyrochemischen Glasröhre geglüht, sublimirt metallisches Quecksilber.

10) Eben so.

Quantitative Bestimmmung. Das Quecksilber in den Oxyd- und Oxydulsalzen kann als metallisches Quecksilber, oder als Quecksilberchlorür abgeschieden und bestimmt werden. Im ersteren Falle wendet man eine Zinnchlorürlösung an. Sie zersetzt die meisten Quecksilbersalze vollständig, nur nicht das Schwefelquecksilber, auch darf keine freie Salpetersäure gegenwärtig sein. Man übergiesst die Quecksilberverbindung in einem Kölbchen mit durch Salzsäure angesäuerter Chlorürlösung, erhitzt bis zum Sieden, unterhält einige Minuten diese Temperatur, verschliesst hierauf das Kölbchen und lässt erkalten. Das Quecksilber ist vollständig reducirt und wird von der Flüssigkeit gesondert, mit Salzsäure haltigem Wasser abgewaschen, und zur bessern Vereinigung der Kügelchen, mit koncentrirter Salzsäure erhitzt, hierauf in einem tarirten Schälchen oder Uhrglase mit Fliesspapier abgetrocknet und gewogen. Es ist hiebei nothwendig, dass die Gefässe vollkommen rein und durchaus nicht fettig sind, weil sich sonst das feinzertheilte Quecksilber nur schwer zu Kügelchen vereinigen lässt.

Auch durch phosphorige Säure lässt sich das Quecksilber metallisch aus seinen Salzen abscheiden, doch darf auch hier keine Salpetersäure mitwirken.

Wenn ein Quecksilberoxydulsalz vorhanden ist, so kann man dasselbe durch Salzsäure, oder durch Kochsalz zersetzen und das Quecksilber als Chlorür abscheiden, trocknen, wiegen und die Quantität des metallischen Quecksilbers oder des Quecksilberoxyduls daraus berechnen. Auch durch ameisensaures Natron erfolgt die Bildung des Quecksilberchlorürs leicht, wenn man die Quecksilberverbindung in Königswasser löst, mit Kali oder Natron sättigt und hierauf mit ameisensaurem Natron kocht, wodurch das gebildete Quecksilberchlorür sich abscheidet, das man auswäscht und trocknet.

Quecksilberoxyd und Oxydul, so wie salpetersaure, essigsaure u. andere Quecksilbersalze, nur keine Chlorverbindungen desselben, werden durchs Kochen mit weinsteinsaurem Natron vollständig zersetzt und das Quecksilber als Metall abgeschieden.

248, 33 Quecksilberchlorür entsprechen 202, 86 metallischem Quecksilber, oder 210, 87 Quecksilberoxydul, oder 218, 88 Quecksilberoxyd.

Trennung des Quecksiberoxyds vom Silberoxyd.

Die salpetersaure Auflösung der Metalle wird mit Salzsäure versetzt und nach der Sonderung des gebildeten Chlorsilbers, das Quecksilberoxyd nach einer von den angegebenen Methoden bestimmt. Man hat dafür zu sorgen, dass das Quecksilber nicht als Oxydul, sondern als Oxyd in der Flüssigkeit enthalten ist, weil sonst unlösliches Quecksilberchlorür gebildet werden würde.

Trennung der Quecksilberoxyde von Blei, Kupfer, Zink, Kadmium u. andern unedlen Metalloxyden.

Die salpetersauren Lösungen dieser Metalle werden mit ameisensaurem Natron gekocht, wodurch das Quecksilber als metallisches Quecksilber abgeschieden wird, während die andern Metalloxyde gelöst bleiben und auf die bei jedem derselben speciell angegebene Weise bestimmt werden können.

Kupfer, Zink und Kadmium können auch nebst dem Quecksilber in Chloride verwandelt und dann durch ameisensaures Natron zersetzt werden. Es scheidet sich dadurch Quecksilberchlorür ab, während die andern Chloride gelöst bleiben.

Das Blei kann man auch vom Quecksilber dadurch scheiden und beide Metalle quantitativ bestimmen, dass man dieselben durch Königswasser in Chloride verwandelt, die Lösung zur Trockene verdampft u. hierauf das in Weingeist lösliche Quecksilberchlorid durch Alkohol von dem darin unlöslichen Bleichloride trennt.

11. Kupfer.

Erkennung. Die Kupfersalze zeichnen sich sämmtlich durch mehr oder weniger blaue oder grünlich blaue Farben aus. Im wasserfreien Zustande erscheinen viele jedoch farblos.

1) Schwefelwasserstoffgas und Schwefelammonium zersetzen die in Wasser löslichen Kupferoxydsalze vollständig, sie mögen sauer, neutral oder basisch sein u. scheiden schwarzes Schwefelkupfer ab, das weder in verdünnten Säuren und Alkalien, noch in Schwefelalkalien löslich ist. Nur Schwefelammonium löst es, obwohl sehr schwer. Durch kochende concentrirte Salpetersäure wird es zersetzt und durch Cyankalium gelöst.
2) Aetzkali erzeugt einen blauen Niederschlag von Kupferoxydhydrat (in zu geringer Menge angewendet, jedoch ein basisches Salz), das beim Kochen sein Wasser verliert und schwarz wird und in Ammoniakflüssigkeit mit blauer Farbe sich auflöst.

3) Ammoniak zersetzt die Kupferoxydsalze ebenfalls, der anfangs eintretende blaue Niederschlag löst sich jedoch in einem Ueberschusse des Fällungsmittels vollständig wieder auf.
4) Kohlensaure Alkalien erzeugen blaue Niederschläge von kohlensaurem Kupferoxydhydrat, die sich in Ammoniak, ebenso wie überhaupt die meisten Kupferoxydsalze, mit blauer Farbe lösen.
5) Kaliumeisencyanür zeigt noch Spuren von Kupferoxyd durch eine braunrothe Färbung der Lösung an. Ist viel vorhanden, so entsteht ein braunrother Niederschlag.
6) Metallisches Eisen giebt Spuren von Kupfer zu erkennen, das sich mit seiner kupferrothen Farbe metallisch darauf ablagert, besonders wenn man die Lösung mit Salzsäure schwach ansäuert, auf ein Platinblech bringt und hierauf ein blankes Eisenblech (bei sehr kleinen Quantitäten eine Nähnadel) so legt, dass es sowohl den Tropfen als auch das trockene Platinblech berührt. Auf der Platinfläche entsteht dadurch ein Kupferüberzug, der fest anhängt und sich durch seine eigenthümliche Farbe charakterisirt.
7) Vor dem Löthrohre im Platinringe giebt Phosphorsalz eine grünliche oder bläuliche Perle. Durch Kali- Natronkohle werden die Kupfersalze im Kohlengrübchen mit Leichtigkeit reducirt. Das Kupfer erscheint, wenn die geglühte Masse im Agatmörser stark gedrückt und durch Wasser die Kohle und das Alkali abgespült worden sind, in metallisch glänzenden braunrothen Flittern.

Quantitative Bestimmung. Es wird aus seinen Lösungen durchs Kochen mit Aetzkali oder Aetznatron präcipitirt, nach gehörigem Auswaschen mit Wasser getrocknet, geglüht und gewogen. Es ist nothwendig die Flüssigkeit stark zu verdünnen, Kalilösung im Ueberschuss anzuwenden und zu kochen, bis das blaue Kupferoxydhydrat dadurch zersetzt u. in schwarzes Kupferoxyd verwandelt worden ist.

Ist man genöthigt, das Kupfer bei Anwesenheit anderer Metalle aus sauren Lösungen erst durch Schwefelwasserstoffgas zu fällen, so muss das erhaltene Schwefelkupfer durch Königswasser oder durch rauchende Salpetersäure nachher zersetzt werden, um sodann aus der Lösung das Kupferoxyd durch Kali in vorbeschriebener Weise zu fällen.

Trennung des Kupferoxyds von den Alkalien, Erden u. den Oxyden des Eisens, Zinks, Mangans, Kobalts, Nickels und Chroms.

Das Kupfer wird durch Schwefelwasserstoffgas aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung präcipitirt und aus dem erhaltenen Schwefelkupfer in der vorbeschriebenen Weise geschieden. Die vom Schwefelkupfer getrennte Lösung enthält die Erden und andere Metalle, welche nach den besondern Methoden, die für jeden einzelnen dieser Körper angegeben wurden, bestimmt werden.

Trennung des Kupferoxyds vom Wismuthoxyde und Kadmiumoxyde.

Man versetzt die salpetersaure Auflösung der beiden Metalle im Uebermaass mit kohlensaurem Ammoniak, wodurch das Wismuthoxyd ge-

fällt wird, während das Kupferoxyd gelöst bleibt, oder durch Digestion sich wieder auflöst.

Das Kadmiumoxyd wird auf dieselbe Weise vom Kupferoxyde geschieden. Die Lösung des Kupferoxyds in Ammoniak wird kochend durch Aetzkali zersetzt.

Trennung des Kupferoxyds vom Bleioxyde.

Die salpetersaure Lösung wird mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt, zur Trockene abgedampft und der Rückstand hierauf mit Wasser ausgelaugt. Das schwefelsaure Bleioxyd bleibt zurück, das schwefelsaure Kupferoxyd aber löst sich auf. Die Lösung wie der Rückstand werden nun auf bereits früher beschriebene Weise weiter behandelt.

12. Kadmium.

Erkennung. Die meisten Kadmiumoxydsalze sind farblos und leichtlöslich in Wasser.

Schwefelwasserstoffgas zersetzt dieselben und präcipitirt aus sauren, neutralen und basischen Lösungen gelbes Schwefelkadmium, das leichtlöslich in concentrirter Salzsäure und Salpetersäure, aber unlöslich in verdünnten Säuren, Alkalien und alkalischen Schwefelmetallen, insbesondere in Schwefelammonium ist, wodurch es sich wesentlich von dem ihm an Farbe so ähnlichen Schwefelarsen unterscheidet.

Schwefelammonium verhält sich wie Schwefelwasserstoffgas.

Aetzkali erzeugt einen weissen, im Ueberschuss von Kali unlöslichen Niederschlag von Kadmiumoxydhydrat, der beim Glühen entwässert wird und das Kadmiumoxyd als ein gelbbraunes Pulver hinterlässt. Beim Sieden wird er von Salmiak gelöst.

Ammoniak präcipitirt ebenfalls Kadmiumoxydhydrat, löst es aber im Ueberschuss angewendet wieder vollständig auf.

Kohlensaures Kali, Natron und Ammoniak fällen kohlensaures Kadmiumoxydhydrat in Gestalt eines weissen, im Uebermaase des Fällungsmittels unlöslichen Präcipitats, das sich leicht in Cyankalium auflöst.

Vor dem Löthrohre geben die Kadmiumoxydsalze in der Oxydationsflamme einen gelblich braunen Beschlag auf der Kohle. Mit Kali-Natronkohle geglüht, werden sie reducirt, doch verflüchtigt sich gewöhnlich das Kadmiummetall dabei wieder und indem es durch die Oxydationsflamme hindurchgeht, lagert es sich als gelbbraunes Kadmiumoxyd an der Kohle ab.

Quantitative Bestimmung. Man präcipitirt die Kadmiumoxydlösung durch kohlensaures Kali, trocknet und glüht das erhaltene kohlensaure Kadmiumoxydhydrat, wo reines Kadmiumoxyd zurückbleibt, das man wiegt.

Kohlensaures Ammoniak bewirkt keine vollständige Fällung und kann daher das Kali nicht vertreten. Ist man in einzelnen Fällen genöthigt, das Kadmium als Schwefelkadmium aus Flüssigkeiten durch Schwefelwasserstoffgas abzuscheiden, so muss dasselbe nachher wieder in

Salzsäure gelöst und mit kohlensaurem Kali als kohlensaures Kadmiumoxyd präcipitirt werden.

Trennung des Kadmiumoxyds von den Erden, Alkalien und den Oxyden des Zinks, Eisens, Mangans, Nickels, Kobalts und Chroms.

Man säuert die Lösung mit Salzsäure an und leitet gewaschenes Schwefelwasserstoffgas in dieselbe, wo das Kadmium als Schwefelkadmium herausfällt, während die andern Körper sämmtlich gelöst bleiben.

Wenn Kadmium neben arseniger Säure, Antimon und Zinkoxyd vorkommt, so werden dieselben ebenfalls aus sauren Lösungen durch Schwefelhydrogen mit gefällt; die Verbindungen dieser Metalle aber mit Schwefel lösen sich in Schwefelammonium und können durch dasselbe vom Schwefelkadmium geschieden werden, das darin unlöslich ist.

13. Gold.

Erkennung. Das Gold hat man gewöhnlich nur in seiner Verbindung mit Chlor nachzuweisen, da von den Goldsalzen mit Sauerstoffsäuren gar keine Anwendung gemacht wird, Brom und Jod eben so selten damit in Verbindung vorkommen. Nur das Cyangold ist in neueren Zeiten Behufs der galvanischen Vergoldung bekannter geworden.

Die Goldchloridlösung hinterlässt beim Verdampfen und Erhitzen des Rückstandes bis zum Glühen, metallisches Gold.

Schwefelwasserstoffgas präcipitirt das Gold aus neutralen und sauren Lösungen, nicht aus alkalischen, in Gestalt eines schwarzen Pulvers, als Schwefelgold, das sich in Schwefelammonium und in Königswasser leicht löst, in Kali aber und in verdünnter Salpetersäure u. Salzsäure unlöslich ist.

Schwefelammonium bewirkt denselben Niederschlag, der sich in einem Uebermaase des Fällungsmittels wieder auflöst, durch Säuren aber wieder daraus abgeschieden wird.

Kalilösung erzeugt einen braungelben, beim Kochen dunkler werdenden Niederschlag von Goldoxyd, das aber gewöhnlich Chlorgold und Kali enthält.

Ammoniak verhält sich wie Kali. Der Niederschlag enthält Ammoniak und detonirt beim Schlagen oder Erhitzen (Knallgold).

Ameisensaures Natron zeigt beim Sieden mit einer Goldlösung noch Spuren von Gold durch eine bläulich-rothe Färbung und wenn das Sieden in einem Porcellanschälchen stattfindet, durch purpurfarbige glänzende Ringe und Puncte auf dem Boden des Schälchens an. Ist mehr Gold vorhanden, so wird es vollkommen metallisch abgeschieden.

Schwefelsaures Eisenoxydul scheidet das Gold in Gestalt eines braunen Pulvers metallisch aus seinen Lösungen ab.

Zinnchlorürlösung, die etwas Zinnchlorid enthält, bewirkt eine purpurrothe Färbung mit Goldlösung, oder wenn viel vorhanden ist, einen purpurfarbenen Niederschlag, Goldpurpur.

Quantitative Bestimmung. Man scheidet das Gold metallisch aus seiner Lösung durch Eisenvitriol, durch ameisensaures Natron, oder durch Oxalsäure ab.

Wenn man Eisenvitriol anwendet, so muss man das gefällte Goldpulver mit Salzsäure haltigem Wasser auswaschen, um einen geringen Eisenoxydgehalt zu entfernen. In Lösungen, wo die Schwefelsäure des Vitriols mit andern noch vorhandenen Körpern eine Fällung bewirken könnte, wendet man Eisenchlorürlösung an und digerirt die Goldlösung damit.

Bei Anwendung von ameisensaurem Natron muss alle freie Säure aus der Goldlösung zuvor entfernt worden sein, was man durchs Abdampfen derselben bis zur Trockene bewirkt; auch muss die Flüssigkeit kochen und das ameisensaure Natron vorwalten. Wird Oxalsäure angewendet, so muss die Goldlösung 24 Stunden damit digeriren. Nimmt man oxalsaures Kali, so ist die Flüssigkeit stark mit Salzsäure zu versetzen, damit zunächst Oxalsäure frei werde. In allen diesen Fällen wird das erhaltene Goldpulver mit Wasser, das durch Salpetersäure schwach angesäuert worden ist, ausgewaschen, auf einem Filter gesammelt, getrocknet, geglüht und gewogen.

Trennung des Goldes von andern Körpern.

Von den Erden, Alkalien und Metallen, die durch Schwefelwasserstoffgas aus sauren Lösungen nicht präcipitirt werden, wird das Gold durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelgold gefällt, das man nach gehörigem Auswaschen in Königswasser löst und aus dieser Lösung wieder durch ameisensaures Natron, Oxalsäure oder Eisenvitriol das Gold absondert.

Man kann jedoch auch sogleich Oxalsäure oder ameisensaures Natron zur Abscheidung unter den oben angeführten Vorsichtsmassregeln anwenden.

Das erhaltene Schwefelgold braucht man auch nur zu glühen, wenn man sicher ist, dass es kein anderes Schwefelmetall beigemengt enthält, wo ebenfalls metallisches Gold zurückbleibt.

Hat man Gold von Metallen zu scheiden, die durch Schwefelhydrogen auch aus sauren Lösungen präcipitirt werden, wie Blei, Kadmium, Wismuth, Kupfer, Quecksilber, so übersättigt man die Lösung mit Ammoniak, setzt hierauf im Ueberschuss Schwefelammonium hinzu und stellt das Ganze bedeckt eine Zeitlang in gelinde Wärme. Das Schwefelgold löst sich dadurch wieder auf und wird nach der Absonderung der Lösung von den andern in Schwefelammonium unlöslichen Schwefelmetallen, die man noch mit Schwefelammonium haltigem Wasser auswäscht, damit nichts vom Golde verloren gehe und keine Oxydation eintrete, aus derselben wieder durch Schwefelsäure abgeschieden, und wie oben angeführt wurde, weiter behandelt.

Die Trennung des Goldes vom Silber wird durch das quantitative Mischungsverhältniss der beiden Metalle in der Legirung bedingt. Ist viel Silber und wenig Gold in der Legirung, so digerirt man sie mit Salpetersäure, wodurch das Silber gelöst wird, während das

Gold zurückbleibt. Ersteres wird hierauf durch Salzsäure als Clorsilber gefällt und bestimmt, letzteres aber geglüht und gewogen. Nicht selten hält das Gold etwas Silber zurück, man löst es deshalb in Königswasser, wobei das Silber als Chlorsilber hinterbleibt, das man zu dem vorigen addirt, während man das Gold nach einer der angegebenen Methoden wieder abscheidet.

Ist viel Gold gegen wenig Silber in der Legirung, so wird mit Königswasser digerirt, wodurch das Gold gelöst, das Silber aber sogleich als Chlorsilber gefällt wird, und nun verfährt man weiter, wie bereits angeführt worden.

14. Platin.

Erkennung. Das Platin löst sich wie das Gold in Königswasser auf und bildet eine braunrothe Lösung. Auch die Platinoxydsalze haben eine ähnliche Farbe; Platinoxydhydrat ist ein rothbraunes Pulver, das reine Platinoxyd aber erscheint schwarz. Alle diese Verbindungen werden beim Glühen zersetzt und hinterlassen metallisches Platin.

Schwefelhydrogengas fällt das Platin als Schwefelplatin aus sauren und neutralen Lösungen, aus basischen aber nur unvollständig.

Schwefelammonium giebt einen schwarzen Niederschlag, der sich aber in einem Uebermaase des Fällungsmittels, wenn die Lösung 3fach Schwefelammonium enthält, wieder auflöst, u. aus dieser Lösung durch Säuren wieder abgeschieden werden kann.

Kali und Ammoniak erzeugen mit Platinlösung, besonders wenn freie Salzsäure vorhanden ist, gelbe, krystallinische, in Säuren unlösliche, in einem Uebermaase des Fällungsmittels aber lösliche Präcipitate, Doppelsalze von Ammonium- oder Kalium-Platinchlorid.

Quantitative Bestimmung. Man präcipitirt das Platin aus seiner Chloridlösung, die man durchs Abdampfen concentrirt hat, durch eine Auflösung von Salmiak in Weingeist, wäscht den Niederschlag mit einer solchen Lösung auf, und sammelt, trocknet und glüht ihn hierauf in einem leicht bedeckten Porcellantiegel, den man zuvor tarirt hat, wo beim Wiederwiegen seine Gewichtszunahme das Gewicht des hinterbliebenen metallischen Platins ausdrückt.

Durchs Kochen mit ameisensaurem Natron wird das Platin ebenfalls vollständig aus seinen Lösungen abgeschieden, wenn die Lösungen durch Ammoniak basisch gemacht worden sind. Es scheidet sich theils in metallischen Flittern und Blättchen, theils als schwarzes Pulver (Platinmohr) ab, das man nach dem Auswaschen trocknet und glüht.

Trennung des Platins von andern Metallen.

Man fällt das Platin durch Salmiak als Chlorplatin-Ammonium aus der Auflösung, wäscht den Niederschlag mit Weingeist aus, wodurch die andern Chloride vollkommen entfernt werden, da sie in Weingeist löslich sind. Zur Sicherheit digerirt man den geglühten Niederschlag (das dadurch reducirte Platin) noch mit Salpetersäure, oder mit Salzsäure, wodurch Spuren von andern Metallen, wenn sie etwa noch dabei sein sollten, aufgelöst werden, da das Platin in diesen Säuren unlöslich ist.

Hat man in Säuren oder Wasser unlösliche Platinverbindungen zu zersetzen z. B. Kaliumplatinchlorid, oder Ammoniumplatinchlorid, so muss man diese Verbindungen glühen und das Platin dadurch metallisiren. Man wäscht dasselbe hierauf mit Wasser aus, digerirt es, wenn man unedle Metalle darin vermuthet, mit Salzsäure oder Salpetersäure, löst endlich das Platin in Königswasser und fällt es wieder durch Salmiak als Platinsalmiak.

15. Antimon.

Erkennung. Das beste Lösungsmittel des Antimons ist Königswasser; dabei wird Antimonchlorür mit etwas Antimonchlorid gebildet. Salzsäure löst Antimonium nicht auf, eben so wenig Salpetersäure. Gewässerte Salpetersäure verwandelt das Antimon in Antimonoxyd, concentrirte Salpetersäure aber in antimonige Säure, von der wenig oder nichts davon gelöst wird. Antimonige und Antimonsäure lösen sich leicht in Salzsäure zu Antimonchlorid und Antimonsuperchlorid auf, so wie das Antimonoxyd mit Salzsäure Antimonchlorür bildet.

Die Haloidsalze des Antimons lassen sich unzersetzt in höherer Temperatur verflüchtigen. Das Antimonchlorür wird durch Wasser zersetzt und in ein lösliches saures und ein unlösliches basisches Salz verwandelt, das sich in Gestalt eines weissen voluminösen, nach einiger Zeit krystallinisch werdenden Niederschlags abscheidet (Algarothpulver). Wird die Chlorürlösung mit Weinsäure versetzt, so stellt sich dieser Niederschlag nicht ein, sondern sie bleibt beim Vermischen mit Wasser klar. Dieser Niederschlag löst sich auch in Weinsäure und unterscheidet sich dadurch von den durch Wasser gefällten basischen Wismuthsalzen. Schwefelwasserstoffgas präcipitirt die Antimonoxydsalze aus verdünnten sauren Auflösungen vollständig in Gestalt eines orangefarbenen voluminösen Niederschlags; aus ammoniakalischen Lösungen erfolgt die Fällung unvollständig, aus den Lösungen der fixen Alkalien aber gar nicht. Der Niederschlag wird vollkommen gelöst von concentrirter Salzsäure, von Salpetersäure und von Kaliflüssigkeit; von Ammoniak jedoch nicht.

Schwefelammonium erzeugt einen gelbrothen Niederschlag in verdünnten Lösungen, der in Einfach Schwefelammonium wenig, in Dreifach Schwelammonium aber vollkommen und leichtlöslich ist und durch Sauren wieder daraus abgeschieden wird, dabei aber durch Schwefel des Schwefelammoniums verunreinigt ist. In den Lösungen der fixen Alkalien erfolgt durch Schwefelammonium keine Fällung von Schwefelantimon.

Aetzkali schlägt das Antimonoxyd aus den Antimonoxydsalzen und aus einer Antimonchlorürlösung weiss, voluminös, vollständig nieder. Der Niederschlag ist vollkommen löslich in einem Ueberschusse von Kali, unvollständig aber, wenn er antimonige Säure enthält.

Ammoniakflüssigkeit, kohlensaures Ammoniak und kohlensaures Kali verhalten sich ebenso; der Niederschlag ist aber in Ammoniak gar nicht, und in den beiden kohlensauren Alkalien nur in der Wärme löslich.

Vor dem Löthrohre auf Kohle werden die Verbindungen des Antimons durch Kali- Natronkohle reducirt und ein Metallkorn erhalten, das sich bei fortgesetztem Glühen in der Oxydationsflamme wieder oxydirt, einen weissen Rauch ausgiebt, der die Kohle beschlägt und nach dem Erkalten zu weissen nadelförmigen Krystallen erstarrt, die auch auf dem Metallkorne sich noch absetzen, wenn dasselbe nicht schon vollständig oxydirt worden ist. Durch fortgesetztes Glühen lässt sich das Antimon vor dem Löthrohre vollständig verflüchtigen. In einer pyrochemischen Glasröhre schmilzt das Antimon in der Weingeistflamme erhitzt, vollkommen, giebt aber keinen metallischen Anflug und lässt sich nicht wie das Arsen von einer Stelle zur andern dadurch forttreiben. Wird es in einer an beiden Enden offenen Glasröhre erhitzt, so oxydirt es sich zu Oxyd, bildet einen weissen Rauch, der sich an den kältern Stellen der Röhre theils pulverförmig, theils in prismatischen Krystallen anlegt.

Die antimonige Säure unterscheidet sich dadurch vom Antimonoxyde, dass sie beim Erhitzen weder schmilzt noch sich verflüchtigt, durch Schwefelwasserstoff nicht so dunkel, sondern mehr hellorangeroth gefällt wird. Wird der Niederschlag in Schwefelammonium gelöst und die Lösung hierauf wieder durch Salzsäure zersetzt, so erscheint das Präcipitat röthlichgelb. Die Lösung der antimonigen Säure in Salzsäure (also das Antimonchlorid) wird durch Ammoniak, Kali und kohlensaure Alkalien weiss präcipitirt und Antimonigsäurehydrat abgeschieden, das auch nach dem Glühen und der dadurch bewirkten Austreibung des Hydratwassers weiss bleibt. Die Antimonsäure röthet Lakmuspapier; ihr Hydrat erscheint weiss, im entwässerten Zustande aber ist sie gelb; beim Glühen entlässt sie Sauerstoff und verwandelt sich in antimonige Säure. Gegen Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium verhält sie sich wie die antimonige Säure. Sie löst sich in Kaliflüssigkeit, wird aber daraus schon durch Kohlensäure wieder abgeschieden.

Das Antimon bildet mit Wasserstoff eine Gasart, die mit einer bläulichgrünen Flamme brennt, wobei sich ein weisser Rauch erhebt, der sich an kalten Körpern als Antimonoxyd absetzt und von Wasser nicht gelöst wird. Giebt man ein Antimonoxydsalz z. B. Brechweinstein, oder mit Weinsäure versetztes Antimonchlorür etc. in ein Gasentbindungsgefäss oder in den Marsh'schen Apparat, fügt metallisches Zink u. Schwefelsäure hinzu, so wird das Antimonoxyd auf Kosten des Zinkoxydes desoxydirt, Wasser zerlegt und Wasserstoffgas entbunden, das sich mit dem Antimon vereinigt und entweicht. Lässt man das Antimonwasserstoffgas zuerst durch eine mit Chlorcalcium locker angefüllte Glasröhre treten, um es zu trocknen und dann in eine 6—8 Zoll lange und etwa $1\frac{1}{2}$ bis 2 Linien im Lichten haltende Glasröhre gelangen, die an der Spitze in eine enge Mündung ausgezogen ist und zündet es an, so legt sich an eine in die Spitze der Flamme gebrachte Porzellanfläche weisses Antimonoxyd an. Bringt man die Porcellanfläche bis nahe an die Mündung der Röhre, so bildet sich ein schwarzer, glanzloser Fleck von metallischem Antimon. Erhitzt man die Glasröhre in der Mitte durch eine Weingeistlampe, so wird an der glühenden Stelle das Antimon-

wasserstoffgas ebenfalls zersetzt und Antimonmetall abgeschieden, das sich als ein metallisch glänzender Spiegel zu beiden Seiten der erhitzten Stelle, jedoch besonders vor derselben, nach dem Entbindungsgefässe zu, absetzt. Durchs Erhitzen mit einer Weingeistflamme sintert der Metallspiegel zu kleinen Kügelchen zusammen, ohne sich weiter forttreiben zu lassen und an andern Stellen anzulegen, wie dies bei dem ähnlichen Anfluge des Arsenmetalls stattfindet. Leitet man über den Anflug einen Strom von trockenem Schwefelwasserstoffgas und erhitzt dabei den Spiegel mit einer Weingeistlampe gegen die Richtung des Stroms, so verwandelt sich der Spiegel in orangefarbenes Schwefelantimon, das bald dunkler bald heller erscheint, je nach der Dicke des Metallspiegels. Leitet man endlich durch dieselbe Glasröhre einen Strom trocknes salzsaures Gas, so verschwindet der gelbe Anflug innerhalb weniger Sekunden, indem sich flüchtiges Antimonchlorür bildet, das durch den Strom des salzsauren Gases mit fortgeführt wird und in einem Gläschen mit Wasser, das man vor die Mündung der Glasröhre bringt, aufgesammelt und wieder durch Schwefelwasserstoffgas als Antimon nachgewiesen werden kann.

Wenn man über den durch eine Weingeistlampe erhitzten Metallspiegel einen Strom von trocknem Sauerstoffgas leitet, das man zu diesem Behuf aus chlorsaurem Kali entbindet, so wird das Metall oxydirt und in weisses Antimonoxyd verwandelt. Dasselbe würde aber auch Statt finden, wenn der Anflug Arsen wäre, wo arsenige Säure gebildet werden würde. Sollten beide Metalle gegenwärtig sein, und man hätte sie durch Sauerstoffgas in Antimonoxyd und arsenige Säure verwandelt, so würde man durch Wasser die in Wasser lösliche arsenige Säure von dem in Wasser unlöslichen Antimonoxyde trennen und hierauf die Lösung weiter auf arsenige Säure in der beim Artikel „Arsen" angegebenen Weise untersuchen können. Das ungelöst zurückgebliebene Antimonoxyd müsste aber dann in einem Probiergläschen mit Salzsäure gekocht und auf Antimon geprüft werden.

Anmerk. Siehe Abbildung der Apparate in Fresenius Anleitung zur qualitativen chem. Analyse 1844. S. 111, 114 u. 118.

Quantitative Bestimmung. Die Quantität des Antimonmetalls in einer Antimonverbindung lässt sich mit Sicherheit ermitteln; weit schwieriger lassen sich jedoch die Quantitäten seiner Sauerstoff- und Schwefelverbindungen bestimmen, wenn sie gemischt vorkommen. Man bestimmt das Antimonmetall und das Oxyd entweder aus der dargestellten Gewichtsmenge der antimonigen Säure, oder aus dem Gewichte der Schwefelsäure, die man durch Oxydation der Schwefelverbindungen sich verschafft.

Man fällt aus der sauren Auflösung des Antimonsalzes, die man, wenn es nothwendig sein sollte, mit etwas Weinsäure versetzt und stark mit Wasser verdünnt, das Antimon mit Schwefelstoffgas, löst es nach gehörigem Auswaschen in erhitzter Salzsäure, und entfernt durchs Erhitzen das noch dabei befindliche Schwefelhydrogen. Erfolgt hiebei die Lösung ohne Trübung in Salzsäure, so bestand der Niederschlag nur aus dem ersten, dem Antimonoxyde entsprechenden Schwefelantimon. Scheidet sich jedoch dabei Schwefel ab, so deutet dieser auf Antimo-

nige- und Antimonsäure in der in Untersuchung genommenen Antimonverbindung hin.

Wenn sich also des erhaltene Schwefelantimon vollkommen klar in Salzsäure löst, so präcipitirt man die Lösung mit Ammoniakflüssigkeit, erhitzt den erhaltenen Niederschlag mit concentrirter Salzsäure, verdampft dieselbe wieder, glüht ihn endlich und wiegt. Er besteht aus antimoniger Säure, aus deren Gewichte das Gewicht des Antimonoxyds berechnet wird.

Scheidet sich beim Erhitzen des erhaltenen Präcipitats von Schwefelantimon mit Salzsäure Schwefel ab, so muss man ihn in einem tarirten Kölbchen durch rauchende Salpetersäure oxydiren, so dass der Schwefel in Schwefelsäure verwandelt wird, sodann Salzsäure und Weinsäure hinzufügen und aus der klaren Flüssigkeit endlich durch Chlorbariumlösung die Schwefelsäure fällen. Aus dem Gewichte des erlangten schwefelsauren Baryts erfährt man nun die Quantität des Schwefels. Subtrahirt man diesen von dem Gewichte des angewandten Schwefelantimons, so erfährt man das Gewicht des darin gewesenen Antimonmetalls.

Wenn man sicher ist, nur Antimonoxyd in einer Verbindung zu haben, so kann man schon aus dem Gewichte des erlangten Schwefelantimons, das man vor dem Wägen schmilzt, um das Wasser zu verjagen, das Gewicht des Antimonmetalls, wie des Antimonoxydes berechnen.

Trennung des Antimons von andern Metallen.

Von den Oxyden des Zinks, Eisens, Mangans, Nickels, Kobalts und Chroms wird es durch Schwefelwasserstoffgas aus der sauren und mit Weinsäure versetzten Lösung als Schwefelantimon geschieden, während die genannten Metalloxyde gelöst bleiben.

Von den Oxyden des Kadmiums, Silbers, Kupfers, Bleies, Quecksilbers und Wismuths, die auch durch Schwefelwasserstoffgas aus sauren Lösungen gefällt werden, trennt man es durch dreifach Schwefelammonium mittelst Digestion in einem nicht ganz luftdicht verschlossenen Glase. Das Schwefelantimon wird dadurch gelöst, während die andern Schwefelmetalle ungelöst zurückbleiben.

Die Analyse der Antimonverbindungen bedarf noch einer sorgfältigen Bearbeitung. Man kennt noch keine Methode, durch welche die Quantitäten der Antimon- und antimonigen Säure, so wie die des Antimonoxyds, wenn diese Sauerstoffverbindungen des Antimons in einem Gemenge zusammen vorkommen, mit Sicherheit bestimmt werden können. Nur aus einer reinen Antimonoxydlösung fällt Schwefelwasserstoffgas wieder das dem Oxyde entsprechende erste Schwefelantimon. Hat man einer Antimonlösung Weinsäure zugesetzt und fällt durch Schwefelhydrogen, so bekömmt man stets, auch wenn die Lösung keine Antimonsäure enthielt, dennoch immer eine höhere Schwefelungsstufe in dem Präcipitate. Behandelt man diesen Niederschlag mit rauchender Salpetersäure und glüht und wiegt ihn endlich, so bleibt antimonige Säure zurück, aus deren Gewicht zwar die Menge des Antimons, des Antimonoxyds, und der Antimonsäure berechnet werden kann, nicht aber die Gewichtsmengen der einzelnen Sauerstoffverbindungen, wenn sie als Gemeng in dem in Untersuchung genommenen Antimonpräparate enthalten waren.

161,28 antimonige Säure entsprechen 129,24 Antimonmetall, oder 153,27 Antimonoxyd, oder 169,29 Antimonsäure.

16. Arsen.

Erkennung. Die Erkennung des Arsens ist, wegen der mit diesem Metalle und seinen Salzen so häufig vorkommenden Vergiftungen, zur höchsten Vollkommenheit gediehen und lässt sich auf vielfache Weise herbeiführen.

A. Arsenmetall.

Es ist krystallisirbar, lässt sich verflüchtigen ohne vorher zu schmelzen, sublimirt in einer pyrochemischen Glasröhre erhitzt und setzt sich in dem vordern Theile derselben zum Theil in Krystallen, zum Theil als ein metallisch glänzender Ring oder Metallspiegel ab, der besonders beim nachherigen Zusammentreiben durch die Flamme einer Weingeistlampe eine fast silberglänzende, weisse Farbe zeigt. Auf glühende Kohle geworfen, verbreitet es, so wie auch schon beim Erhitzen für sich, indem es sich oxydirt und verflüchtigt, einen eigenthümlichen knoblauchähnlichen Geruch.

Wird es in einer an beiden Enden offenen Glasröhre über der Weingeistflamme erhitzt, so bildet sich arsenige Säure, die sich als mehliges Pulver und in weissen, octaëdrischen Krystallen, ohnfern der erhitzten Stelle, absetzt.

In Salzsäure ist es unlöslich, durch Salpetersäure wird es oxydirt und in in Wasser lösliche arsenige Säure u. Arsensäure verwandelt; eben so verhält es sich auch gegen Königswasser.

B. Arsenige Säure.

Sie erscheint entweder als weisses mehlartiges Pulver, oder in festen, undurchsichtigen, weissen, Emaille ähnlichen, oder in durchsichtigen, glasähnlichen Massen.

In einer pyrochemischen Glasröhre erhitzt, verflüchtigt sie sich ohne Schmelzung und legt sich an den kältern Stellen der Glasröhre wieder als mehlartiges Pulver, oder in octaëdrischen Krystallen an.

Auf glühender Kohle, oder auf glühendem Eisenblech, verbreitet sie nach Knoblauch riechende Dämpfe.

Sie erfordert zur Auflösung in Wasser 12 Theile heisses, oder 60 Theile kaltes Wasser, doch weicht dieses Verhältniss ab, je nachdem man glasartige oder Emaille ähnliche arsenige Säure, heisses oder kaltes Wasser, einen grösseren oder geringeren Ueberschuss von arseniger Säure anwendet. Die grösste Menge bleibt gelöst, wenn man die heissbereite Lösung wieder erkalten lässt und vom Ungelösten abfiltrirt. Leichter löst sie sich in Salzsäure, oder in Kaliflüssigkeit, wo sich arsenigsaures Kali bildet. Die wässrige und saure Lösung der arsenigen Säure wird nur durch solche Salzbasen zersetzt und präcipitirt, die mit derselben unlösliche Niederschläge geben, wie Eisenoxyd, Bleioxyd, die alkalischen Erden etc. Mit den Alkalien bildet sie leichtlösliche Salze.

Die wässrige Lösung der arsenigen Säure zeigt gegen nachstehende Reagenzien folgendes Verhalten:

1) Schwefelwasserstoffgas fällt dieselbe vollständig als gelbes Schwefelarsen. Doch muss die Lösung sauer, am zweckmässigsten mit etwas Salzsäure angesäuert worden sein. Der Niederschlag ist löslich in ätzenden und in kohlensauren Alkalien, so wie in alkalischen Schwefelmetallen. Aus diesem Grunde wird auch die arsenige Säure aus alkalischen Lösungen durch Schwefelwasserstoffgas nicht präcipitirt.

2) Schwefelammonium bildet mit dem Arsen der arsenigen Säure zwar auch ein Sulfid, allein es scheidet sich erst nach Zusatz einer Säure ab. Daher muss die Lösung vorher slark mit Salzsäure angesäuert werden.

3) Salpetersaures Silberoxyd erzeugt einen gelblichen Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd. Die arsenige Säure muss jedoch zuvor durch Kali neutralisirt worden sein, da das arsenigsaure Silberoxyd in verdünnter Salpetersäure, wie in Ammoniakflüssigkeit, ja selbst zum Theil in salpetersaurem Ammoniak, löslich ist.

4) Schwefelsaures Kupferoxydammoniak bildet mit arseniger Säure einen gelblich grünen Niederschlag von arseniksaurem Kupferoxyd (Scheele'sches Grün), der jedoch bei einem Ueberschuss von Alkali in der Flüssigkeit sich etweder gar nicht einstellt, oder doch beim Umrühren oder Schütteln derselben wieder verschwindet.

5) Schwefelsaures Kupferoxyd bringt für sich allein mit einer Lösung von arseniger Säure keinen Niederschlag hervor; er stellt sich jedoch ein, so wie etwas Kali- oder Ammoniakflüssigkeit hinzugegefügt wird.

6) Kalkwasser bildet mit arseniger Säure einen weissen, in Wasser unlöslichen Niederschlag von arsenigsaurem Kalk. Die arsenige Säure muss jedoch zuvor durch Kali neutralisirt werden, da der arsenigsaure Kalk in freier arseniger Säure, sowie in Salpeter- und Salzsäure auflöslich ist. Ammoniak wendet man deshalb nicht gern zur Neutralisation an, weil der arsenigsaure Kalk auch in Chlorammonium löslich ist, wenn zufällig Salzsäure zu dessen Bildung in der Flüssigkeit vorkam.

Alle diese Niederschläge müssen, wenn mit vollkommener Sicherheit die Gegenwart des Arsens bei einer etwa damit stattgehabten Vergiftung behauptet werden soll, noch fernerweit untersucht und insbesondere das Arsen aus denselben in metallischer Gestalt abgeschieden werden. Dasselbe gilt auch für die reine arsenige Säure. Zur Reduction des Arsens aus diesen und andern Verbindungen giebt es eine Menge Methoden, welche später, nach der Betrachtung des Verhaltens der Arsensäure, angeführt werden sollen.

C. Arsensäure.

Die Arsensäure bildet eine weisse, in Wasser leichtlösliche Masse, die aus der Luft schon Wasser aufnimmt und zerfliesst. Mit Alkalien bildet sie in Wasser leichtlösliche, mit den Metalloxyden und Erden aber unauflösliche, nur durch Salzsäure und Salpetersäure aufgelöst werdende

Salze. Ihr Verhalten gegen die für die arsenige Säure angeführten Reagenzien ist folgendes:

In der Wärme wird sie nicht wie die arsenige Säure unzersetzt verflüchtigt, sie verträgt gelinde Glühhitze und schmilzt; stärker erhitzt, giebt sie aber Sauerstoff aus, wird zu arseniger Säure und verflüchtigt sich.

Schwefelwasserstoffgas fällt weder die neutralen, noch die basischen Lösungen der Arsensäure; die mit Salzsäure angesäuerten aber werden zersetzt und es stellt sich, obwohl erst nach längerer Zeit, ebenfalls ein gelber Niederschlag, besonders beim Erwärmen der Flüssigkeit ein, der die höchste Schwefelungsstufe des Arsens und der Arsensäure proportional ist. Wenn man vor dem Fällen mit Schwefelwasserstoff zur Lösung der Arsensäure, oder des arsensauren Salzes schweflige Säure setzt, so wird diese in Schwefelsäure, die Arsensäure aber in arsenige Säure verwandelt, und dann aus der sauren Lösung rasch durch Schwefelhydrogen gefällt.

Das Arsensulfid der Arsensäure ist eben so leicht in Ammoniak, Schwefelammonium, in ätzenden und kohlensauren Alkalien löslich, wie das Sulfid der arsenigen Säure.

Schwefelammonium verhält sich wie gegen arsenige Säure. Die Arsensäure, wie die arsensauren Alkalien bleiben gelöst, indem sich Arsensulfid bildet, das aber auf Zusatz einer Säure sich schneller wieder abscheidet, wenn man die Flüssigkeit dabei erwärmt, als es aus den sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff präcipitirt wird.

Salpetersaures Silberoxyd bewirkt in den neutralen arsensauren Alkalien einen rothbraunen Niederschlag von arsensaurem Silberoxyd, der sich in Ammoniak und in Salpetersäure auflöst.

Schwefelsaures Kupferoxydammoniak und schwefelsaures Kupferoxyd verhalten sich wie gegen die arsenige Säure; das arsensaure Kupferoxyd erscheint jedoch mit bläulicher Farbe.

Kalkwasser präcipitirt die Arsensäure zu unlöslichem, arsensaurem Kalk, der aber ebenfalls leicht durch Salzsäure und Salpetersäure aufgelöst wird.

Auf Kohle verbreitet sie knoblauchartig riechende Dämpfe.

D. Reduction der Arsenverbindungen.

Alle die bei der arsenigen Säure und bei der Arsensäure durch die vorerwähnten Reagenzien erhaltenen Niederschläge, so wie die beiden freien Säuren selbst, werden mit Leichtigkeit reduzirt, wenn sie mit Kalinatronkohle vermischt in einer pyrochemischen Glasröhre über der Weingeistlampe geglüht werden. Es entsteht ohnfern der erhitzten Stelle, an dem kälteren Theile der Glasröhre, der früher beim Arsen beschriebene metallische Anflug. Am vollständigsten erfolgt unter den Arsenpräparaten hiebei die Reduction des Schwefelarsens. Man sucht deshalb auch da, wo es darauf ankömmt, kleine Quantitäten von Arsen nachzuweisen, arsenige Säure zu bilden, und dieselbe durch Schwefelwasserstoff aus der angesäuerten Lösung als Schwefelarsen zu fällen, das man sodann metallisirt, indem man es mit Kali-Natronkohle, oder nach Lie-

big mit weinsaurem Kalk, nach Rose mit verkohltem oxalsaurem Kalk, nach Simon mit Aetzkalk und ausgeglühter Kohle glüht, oder nach Berzelius über einen glühenden mit kohlensaurer Natronlösung getränkten und wieder ausgeglühten Kohlenstift, nach Runge durch einen Kohlenstift, der mit einer Silberauflösung getränkt und wieder getrocknet worden war, mittelst Erhitzens in Dämpfen streichen lässt.

Die Reductionsröhrchen haben, je nach der Quantität des zu reducirenden Schwefelarsens, eine verschiedene Form. Es sind entweder enge, einige Linien weite, 2—3 Zoll lange, an einem Ende zugeschmolzene Glasröhren, oder das zugeschmolzene Ende bildet eine kleine Kugel, von welcher ab die Röhre dünn ausgezogen ist und nur noch eine weitere Mündung zum Einfüllen der Masse hat, oder die Röhre ist am zugeschmolzenen Ende auch wohl für kleine Quantitäten in eine engere Spitze ausgezogen. Es ist am Ende völlig gleich für den geschickten, erfahrnen Experimentator, der in jeder dieser Röhren, auch wenn nur Spuren von Arsen vorhanden sind, dieselben sichtbar machen wird.

Nothwendig ist es, dass die Röhre vollkommen trocken sei, dass man mit trockenen Materialien arbeite, dass man die Röhre in dem leeren Theile nach dem Einbringen des Gemenges vollkommen reinige, dass man Anfangs schwach erhitze und damit vorn, der leeren Stelle zunächst, beginne, dass man mittelst eines um einen dünnen Glasstab oder Platindrath gewickelten Streifchens vom feinsten Fliesspapier das Wasser aufnehme, wenn sich welches aus der Mischung verflüchtigt und so die Röhre vollkommen trocken erhalte, dass man aber vor dem Flüchtigwerden des reduzirten Arsens, den Papierstreifen zurückziehe, damit nichts vom Arsen sich daran lege, ihn aber auch nicht so weit hineinbringe, dass er verkohlt werde. Hat man diese Vorsichtsmassregeln befolgt, so glüht man stärker und hält längere Zeit damit an, damit die letzte Spur von Arsen fortgetrieben werde. Zuerst erfolgt ein brauner oder grauschwarzer Anflug, wenn nur wenig Arsen vorhanden ist; durch vorsichtiges Erhitzen aber vereinigt man diesen lockern Anflug, wobei man, wenn die Reduction beendigt ist, die Glasröhre mit einem Kork verschliesst, um das Eindringen der Luft zu verhindern, zu einer compacteren Masse, die nun eine weisse, metallglänzende Farbe annimmt. Dabei muss man stets vom hintern Theile der Glasröhre nach vorn hin erhitzen, um den Anflug an vollkommen reine und trockene Stellen gelangen zu lassen.

Bei Anwendung von Kali-Natronkohle gebe ich das Schwefelarsen zuerst in die Röhre und bedecke es dann, je nach seiner Menge, mit einer 2 — 4 — 6 Linien dicken Schicht von Kali-Natronkohle, erhitze dieselbe unter den angegebenen Kautelen alsdann von vorne nach hinten vorsichtig und endlich das Schwefelarsen selbst, das sich nun in Dämpfen erhebt, die von der glühenden Alkalikohle zersetzt werden und vor derselben einen Anflug von metallischem Arsen geben.

Liebig und Rose bedecken ebenfalls das Schwefelarsen mit ihren Reductionsmassen und glühen; Berzelius giebt das Schwefelarsen in das Reductionsröhrchen und schiebt hierauf den mit Natronlösung getränkten und wieder getrockneten Kohlenstift hinein, der so geschnitten ist, dass er das Innere des Röhrchens bis zu $^1/_2$ Zoll Länge ziemlich

ausfüllt, erhitzt denselben zum Glühen und treibt endlich das Schwefelarsen durchs Erhitzen auf denselben. Runge verfährt mit dem mit Silberauflösung getränkten Kohlenstifte auf ähnliche Weise. Mitscherlich reducirt mit einem Gemenge von Aetzkalk und Kohle, das er noch mit einem Sodapfropfen bedeckt; Fresenius mit einem Gemenge aus gleichen Theilen trockener Soda und Cyankalium.

Berzelius hat noch eine andere Methode emphohlen, die zwar sehr genaue Resultate liefert, aber nur von kundigen Händen ausgeführt werden kann und auf der Reduction des Schwefelarsens durch Wasserstoffgas beruht. Es wird zu diesem Behufe in einem mit einer Trichterröhre versehenen Glase Wasserstoffgas durch Zink und verdünnte Schwefelsäure entbunden und zunächst durch eine mit zwei Kugeln versehene Röhre in eine Chlorcalciumröhre geleitet, um es vollkommen zu trocknen. Aus dieser gelangt es in eine Röhre, in welcher ein kleines, an beiden Enden offenes Glasröhrchen liegt, von 1—2 Zoll Länge und 1—2 Linien Durchmesser. Dieses Röhrchen enthält an dem der Entbindungsflasche zugekehrten Ende das zu reduzirende Schwefelarsen, welches zuvor mit etwas Wasser und Soda zur Masse angeknetet worden. Nachdem der ganze Apparat mit Wasserstoffgas angefüllt worden ist, wird das Schwefelarsen durch eine untergestellte Weingeistlampe gelinde erhitzt, um die Feuchtigkeit auszutreiben, dann aber rasch mittelst der Lampe mit doppeltem Luftzuge geglüht, worauf in der Mitte des Röhrchens der Arsenanflug erfolgt.

In dem Marsh'schen Apparate können Spuren von Arsen nachgewiesen werden. Es ist jedoch nothwendig, dass man mit einer arsenfreien Schwefelsäure und mit eben so reinem Zink arbeitet, von deren Reinheit man sich überzeugt, bevor das Arsen in den Apparat gegeben wird. Man kann jedoch nur mit Arseniger- oder Arsensäure und ihren Verbindungen, oder mit Arsenmetall, nicht aber mit Schwefelarsen experimentiren. Es wird, wie bereits beim Antimon angeführt worden ist, Wasserstoffgas durch Zink und verdünnte Schwefelsäure entwickelt, das man durch eine Chlorcalciumröhre treten lässt, um es zu trocknen, worauf es in eine etwa 2—4 Linien weite und 10 bis 12 Zoll lange Glasröhre aus etwas dickem Glase gelangt und durch die enge, ausgezogene Mündung dieser Röhre entweicht. Enthält es Arsen, so brennt es mit einer bläulich weissen Flamme, verbreitet einen knoblauchähnlichen Geruch, setzt an einer in die Spitze der Flamme gehaltenen Porzellanfläche arsenige Säure ab, erzeugt aber, wenn die Porzellanfläche vor die Mündung der Röhre in die Flamme gehalten wird, auf derselben einen metallischen Arsenanflug, der sich auch in der Glasröhre bildet, wenn man dieselbe an einer Stelle durch eine einfache Weingeistlampe bis zum Glühen erhitzt. Nachdem man diese Prüfungen angestellt und keine Reactionen erhalten, sich also dadurch von der Reinheit des Zinks und der Schwefelsäure vergewissert hat, giebt man erst die arsenhaltige Flüssigkeit mit in das Entbindungsgefäss. Die arsenige Säure wird hier sogleich reducirt, es wird Arsenwasserstoffgas erzeugt, das neben dem Wasserstoffgase entweicht und die oben angegebenen Erscheinungen hervorbringt. Man bildet hiebei aber hauptsächlich den Metallspiegel in der Glasröhre, den man nun

fernerweit auf Arsen prüft, da ja auch das Antimon mit Wasserstoffgas eine Gasart bildet, die dem Arsenwasserstoffgas ähnliche Erscheinungen giebt, wie bereits S. 87 angeführt wurde.

Abgesehen davon, dass der Antimonspiegel beim Erhitzen mit einer Weingeistlampe zu kleinen Kügelchen zusammenschmilzt und sich nicht forttreiben lässt, sich auch grösstentheils vor der durch die Weingeistlampe erhitzten Stelle der Glasröhre, nach der Chlorcalciumröhre zu, anlegt, und durch ferneres Erhitzen nicht schmilzt, während der Arsenspiegel sich hinter der erhitzten Stelle bildet, durchs Erhitzen weiter fortgetrieben wird und sich an einer kälteren Stelle der Glasröhre wieder metallisch ansetzt, wodurch schon beide Metalle sich von einander unterscheiden, so ist es doch nothwendig, den Anflug noch in folgender Weise zu prüfen, und wenn er beide Metalle enthält, sie zu trennen.

Es wird zu diesem Behuf der Metallspiegel durch eine einfache Weingeistlampe erhitzt und ein schwacher Strom von Schwefelwasserstoffgas darüber hinweggeleitet, wodurch beide Metalle, wenn sie vorhanden, in Schwefelmetalle verwandelt werden. Ist nur Arsen gegenwärtig, so erscheint es gelb, wenn Antimon, orangeroth oder schwarz. Leitet man hierauf einen Strom von trockenem salzsauren Gas über die Schwefelmetalle, ohne jedoch dieselben hiebei zu erhitzen, so wird das Schwefelantimon in Antimonchlorid verwandelt, durch das salzsaure Gas mit fortgeführt und kann in einem kleinen Kölbchen, wie bereits S. 87 beim Antimon angezeigt wurde, gesammelt werden, während das Schwefelarsen unzersetzt in der Glasröhre zurückbleibt. Letzteres kann nun aus der Röhre durch Ammoniakflüssigkeit, von der es gelöst wird, entfernt und weiter, wie früher beschrieben wurde, geprüft werden.

Wenn man das Arsen- oder Antimonwasserstoffgas, oder das Gemeng beider, wenn sie beide vorhanden sind, aus der Mündung der Röhre in einen kleinen Kolben von 8 bis 12 Unzen Inhalt gelangen lässt, den man durch's Umdrehen in einer Schale mit kalten Wasser kalt erhält, und den Gasstrom anzündet, so bildet sich Antimonoxyd und arsenige Säure, die sich an den Wänden des Kolbens ansetzen. Verlöscht die Flamme in Folge des im Kolben verzehrten Sauerstoffs der Luft, so ersetzt man denselben durch einen zweiten, dritten etc. bis kein Anflug mehr darin wahrzunehmen ist.

Die arsenige Säure wird leicht durch heisses Wasser in dem Kolben aufgelöst, während das Antimonoxyd ungelöst zurückbleibt, wenn die arsenige Säure vorwaltet, im entgegengesetzten Falle aber hat sich arsenigsaures Antimonoxyd gebildet, das ebenfalls unlöslich in Wasser ist. Man erwärmt die unlösliche Verbindung mit verdünnter Kalilösung, die sie aufnimmt, leitet hierauf Schwefelwasserstoffgas hinein und setzt endlich doppelt kohlensaures Ammoniak im Ueberschusse zu, wodurch das Antimon als Schwefelantimon gefällt wird, während das Schwefelarsen gelöst bleibt, aber durch Salzsäure daraus abgeschieden werden kann.

In neuester Zeit ist von Fresenius und Babo eine Methode vorgeschlagen worden, durch welche die kleinsten Mengen von Arsen nachgewiesen werden können, und die im Wesentlichen darin besteht, dass man das Arsenpräparat mit Soda und Cyankalium gemengt, in einem

Strome von trockenem kohlensauren Gase glüht. Da das Arsen so häufig der Gegenstand gerichtlich chemischer Untersuchungen ist, so führe ich die Methode hier mit Fresenius' (Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, 3te Auflage, S. 118) eigenen Worten an.

Fig 1.

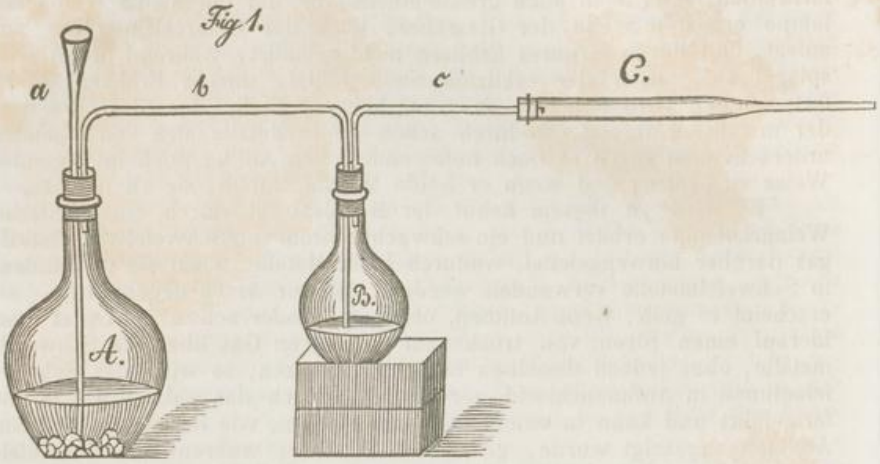

fig 2.

„A ist eine geräumige Flasche zur Entwickelung von Kohlensäure. Sie ist zur Hälfte mit Wasser und grösseren Stücken von festem Kalkstein oder Marmor (nicht Kreide, die keinen constanten Strom giebt) angefüllt. Durch die eine Oeffnung des doppelt durchbohrten Korks geht eine Trichterröhre a bis beinahe auf den Boden. Durch die andere leitet eine Röhre b das Gas in den kleinen Kolben B, in welchem es durch das darin befindliche Schwefelsäurehydrat getrocknet wird. Die Röhre c führt die Kohlensäure in die Reductionsröhre C, welche in vorstehender Figur in $^1/_3$ ihrer Länge abgebildet ist. Wenn der Apparat ausgerüstet ist, reibt man in einem etwas erwärmten Reibschälchen das zur Reduction bestimmte völlig trockene Schwefelarsen oder arsenigsaure Salz mit etwa 12 Theilen eines aus 3 Theilen Soda und 1 Theil Cyankalium bestehenden wohlgetrockneten Gemengs zusammen, bringt das Pulver auf ein schmales, rinnenförmig gebogenes Streifchen Kartenpapier, schiebt dieses in die Reductionsröhre bis e hinein und dreht alsdann die Karte halb um ihre Achse. Das Gemenge kömmt auf diese Weise an die Stelle d e der Reductionsröhre zu liegen, ohne dass sie sonst an irgend einem andern Theile beschmutzt wird. Die so gefüllte Röhre steckt man nun an den Gasentbindungsapparat, entwickelt alsdann durch Eingiessen von

Salzsäure einen mässigen Strom von Kohlensäure und trocknet das Gemeng auf's sorgfältigste aus, indem man die Röhre ihrer ganzen Länge nach mit einer Spirituslampe gelinde erwärmt. Ist jeder Beschlag von Wasser aus der Röhre verschwunden und hat sich der Gasstrom so verlangsamt, dass die einzelnen Gasblasen ohngefähr in Zwischenräumen von einer Sekunde durch die Schwefelsäure gehen, so erhitzt man den Theil g durch eine Spirituslampe bis zum Glühen. Ist dieser Punct erreicht, so erhitzt man mit einer zweiten grösseren Weingeistlampe das Gemenge von d nach e fortschreitend, bis alles Arsen ausgetrieben ist. — Das reducirte Arsen schlägt sich bei h nieder, während ein äusserst kleiner Theil bei i entweicht und die Luft mit Knoblauchgeruch erfüllt. Man rückt zuletzt mit der zweiten Lampe bis gegen g langsam vor und treibt auf diese Weise alles Arsen, was sich etwa in dem weiten Theile der Röhre angelegt hat, nach h. Ist dieses geschehen, so schmilzt man die Röhre an der Spitze zu und treibt den Spiegel durch Erhitzen von i nach h hin zusammen, wodurch er ein ganz besonders schönes u. reines metallisches Ansehn bekömmt. Man kann auf diesem Wege aus $^1/_{300}$ Gran Schwefelarsen noch vollkommen deutliche Metallspiegel darstellen. — Schwefelantimon oder andere Antimonverbindungen liefern keine Metallspiegel."

Quantitative Bestimmung.

A. Der arsenigen Säure. Man fällt dieselbe aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung durch gewaschenes Schwefelhydrogengas als Schwefelarsen, entfernt durch gelindes Erwärmen das in der Flüssigkeit befindliche freie Schwefelwasserstoffgas, sammelt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter, trocknet, wiegt ihn und berechnet aus seinem Gewichte die Menge des Arsens oder der arsenigen Säure.

123,68 dieses Schwefelarsens enthalten **75,32** Arsenmetall und entsprechen **99,35** arseniger Säure, oder **115,37** Arsensäure.

Man controllirt diese Bestimmung dadurch, dass man eine gewogene Menge von dem erhaltenen Schwefelarsen in einem Kölbchen mit Königswasser digerirt, wodurch es zersetzt wird. Hierauf trennt man die Lösung von dem abgeschiedenen Schwefel, sammelt letzteren nach gehörigem Auswaschen, trocknet und wiegt ihn, während man die mit dem Auswaschwasser vereinigte Lösung mit einer Chlorbariumlösung versetzt, wodurch die gebildete Schwefelsäure mit der Baryterde verbunden, als schwefelsaurer Baryt herausfällt. Aus der Gewichtsmenge dieses Niederschlags berechnet man hierauf das Gewicht der darin enthaltenen Schwefelsäure und aus dieser ihren Schwefelgehalt, dessen Gewicht man zu dem des bereits gesammelten Schwefels addirt und das Gesammtgewicht von dem Gewichte des in Untersuchung genommenen Schwefelarsens abzieht, wodurch man das Gewicht des Arsens bekömmt, der in diesem Schwefelarsen enthalten war.

75,32 Arsenmetall entsprechen **99,35** arseniger Säure oder **115,37** Arsensäure.

Man kann die arsenige Säure auch an Ammoniak binden, sodann Schwefelammonium hinzufügen, bis das anfangs gefällt werdende Schwe-

felarsen sich wieder aufgelöst hat, worauf man die Lösung mit Essigsäure vermischt, das Schwefelarsen dadurch wieder abscheidet, den freien Schwefelwasserstoff durch's Erwärmen verjagt und endlich das Schwefelarsen in vorbeschriebener Weise weiter analysirt.

B. Der Arsensäure.

Ihre quantitative Bestimmung wird entweder nach der für die arsenige Säure angeführten Methode unternommen, oder wenn sie frei ist und weder Salzsäure noch sonst eine Base enthält, so vermischt man ihre Lösung mit einer genau gewogenen Menge von frisch geglühtem Bleioxyde, verdampft das Ganze zur Trockene, glüht und wiegt den Rückstand. Subtrahirt man von diesem Gewichte das Gewicht des angewandten Bleioxyds, so drückt das Fehlende die Quantität der Arsensäure aus.

Man kann in ähnlicher Weise auch die arsenige Säure bestimmen, nur muss man sie mit Salpetersäure versetzen und hierauf Bleioxyd hinzufügen, und wie bei der Arsensäure weiter verfahren. Die arsenige Säure wird dadurch in Arsensäure verwandelt, und arsensaures Bleioxyd gebildet. Aus der Menge der Arsensäure berechnet man sodann die der arsenigen Säure. Es darf das arsensaure Bleioxyd dabei nur bis zum schwachen Glühen erhitzt werden, weil es sich sonst partiell zersetzen und Sauerstoff und arsenige Säure entweichen würde.

Es lässt sich endlich die Arsensäure auch nach der S. 14. bereits für die Bestimmung der Phosphorsäure beschriebenen Methode von Berthier, quantitativ durch eine bestimmte Gewichtsmenge von metallischem Eisen ermitteln, nur darf die Arsensäure weder Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, noch Metalloxyde und Erden enthalten.

Trennung der Arsensäure von Metalloyden, Erden und Alkalien.

Diejenigen Metalloxyde, welche aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoffgas nicht präcipitirt werden, als Zink-, Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Mangan- und Chromoxyd, bleiben in der Lösung zurück, wenn man dieselbe mit Salzsäure ansäuert und durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas das Arsen als Schwefelarsen daraus fällt. Wie diese Metalloxyde verhalten sich auch die alkalischen Erden und Alkalien.

Von andern Metalloxyden, die auch aus sauren Lösungen von Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetalle niedergeschlagen werden, trennt man die Säuren des Arsens dadurch, dass man die sämmtlichen Metalle durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle präcipitirt, der darüber stehenden Flüssigkeit jedoch Schwefelammonium im Uebermaass zusetzt und das Ganze in einem nicht ganz luftdicht verschlossenen Kölbchen digerirt. Es wird dadurch das Schwefelarsen wieder vollständig gelöst, während die andern Schwefelmetalle, als Schwefelkupfer, Schwefelsilber, Schwefelquecksilber, Schwefelblei, Schwefelkadmium und Schwefelwismuth ungelöst zurückbleiben. Man trennt hierauf die Flüssigkeit, wäscht den Rückstand mit

Wasser aus, dem man etwas Schwefelammonium zugesetzt hat, verdünnt die Lösung mit Wasser, übersättigt sie mit Salzsäure, wodurch das gelöste Schwefelarsen wieder herausfällt, verjagt durch gelindes Erwärmen das dabei befindliche freie Schwefelhydrogengas und sammelt endlich den Niederschlag auf einem Filter.

17. Zinn.

Erkennung. Das Zinn hat zwei Oxydationsstufen, ein Oxydul und ein Oxyd. Obgleich sich beide mit Sauerstoffsäuren verbinden können, so hat man doch gewöhnlich nur mit ihren Lösungen in Salzsäure zu experimentiren. Salzsäure löst das Zinn langsam zu Chlorür auf. Verdünnte Schwefelsäure löst es zu schwefelsaurem Zinnoxydul, concentrirte Schwefelsäure aber bildet in der Hitze damit schwefelsaures Zinnoxyd. Von Salpetersäure wird es rasch oxydirt, aber nicht aufgelöst. Es wird Zinnoxyd gebildet. Dieses Oxyd tritt in zwei Modificationen auf, von welchen die eine in Säuren leichtlöslich, die andere unlöslich ist. Die unlösliche Modification wird durch Oxydation des Zinns mit Salpetersäure und durch's Glühen der löslichen, die dadurch unlöslich wird, erhalten. Die lösliche Modification wird durch Zersetzung der Zinnsalze mittelst Alkalien erlangt. Das Zinnoxyd erscheint weiss, auch als Hydrat; das Zinnoxydul ist schwarz, das Hydrat aber weiss.

A. Zinnoxydulsalze und Zinnchlorür.

1) Schwefelwasserstoffgas erzeugt einen schwarzbraunen, voluminösen Niederschlag von Zinnsulfür in sauren und neutralen Lösungen und präcipitirt dieselben vollständig. Die basischen Lösungen werden nur unvollständig oder gar nicht zersetzt. Der Niederschlag löst sich in Kali zu Sulfid, auch wird er von alkalischen Schwefelmetallen und von kochender conzentrirter Salzsäure gelöst.
2) Schwefelammonium erzeugt einen ähnlichen Niederschlag, der in einem Ueberschusse des Fällungsmittels schwer, in 3fach Schwefelammonium aber leichtlöslich ist, und aus dieser Lösung von Säuren als Zinnsulfür wieder gefällt wird.
3) Aetzkali bildet einen weissen, voluminösen Niederschlag von Zinnoxydulhydrat, der sich in Kali leicht löst und beim Kochen der Lösung in Zinnoxyd und metallisches Zinn zerfällt. Das erstere tritt mit Kali in Verbindung und bleibt gelöst, das letztere aber scheidet sich in Gestalt brauner Flocken ab.
4) Kohlensaures Kali, Natron und Ammoniak präcipitiren ebenfalls Zinnoxydulhydrat, das aber in kohlensauren Alkalien unlöslich ist.
5) Aetzammoniakflüssigkeit verhält sich eben so.
6) Goldchlorid giebt beim Zutröpfeln von etwas Salpetersäure zur Zinnchlorürlösung, wodurch Zinnchlorür-Chlorid gebildet wird, eine braunrothe Färbung, oder einen braunrothen Niederschlag (Goldpurpur).

Vor dem Löthrohre wird das Zinnoxydul und seine Verbindungen durch Kali-Natronkohle im Kohlengrübchen leicht zu Metall reduzirt.

B. Zinnoxyd und Zinnchlorid.

1) Schwefelwasserstoffgas erzeugt einen blassgelben, voluminösen Niederschlag von Zinnsulfid in verdünnten sauren und neutralen Lösungen, in alkalischen nicht. Der Niederschlag löst sich leicht in alkalischen Schwefelmetallen und in kochender conzentrirter Salzsäure.
2) Schwefelammonium verhält sich eben so. Bei einem Uebermaasse des Fällungsmittels wird der Niederschlag gelöst, durch Säuren aber auch daraus wieder abgeschieden.
3) Aetzkali und Aetzammoniak, so wie die kohlensauren Alkalien scheiden weisses Zinnoxydhydrat ab, das sich in Kali, schwieriger aber in Ammoniak wieder auflöst.
4) Metallisches Zink scheidet aus der Chlorür- und Chloridlösung metallisches Zinn ab.
5) Vor dem Löthrohre wird Zinnoxyd, wie dessen Verbindungen von Kali-Natronkohle im Kohlengrübchen leicht zu Metall reduzirt. Zinnoxydul und Zinnoxyd werden auf Kohle in der Reductionsflamme auch schon für sich allein vollkommen reduzirt.

Quantitative Bestimmung. Man verwandelt die Zinnverbindung in Zinnoxyd, das man glüht, wiegt und daraus die Quantität des metallischen Zinns oder des Zinnoxyduls berechnet.

Enthält die Lösung nur Salzsäure, so versetzt man sie mit Salpetersäure, verdampft bis zur Trockene und glüht den Rückstand, wobei man zur rascheren Entfernung der Säuren, kleine Stückchen von kohlensaurem Ammoniak auf das glühende Zinnoxyd wirft.

Ein Gemeng von Zinnoxydul und Zinnoxyd wird mit Salpetersäure übergossen. Durch's Erhitzen wird das Oxydul in Oxyd verwandelt und die freie Salpetersäure wieder verjagt. Metallisches Zinn wird auf gleiche Weise behandelt.

Aus schwach sauren Lösungen kann man Oxydul und Oxyd bei Gegenwart von andern Körpern auch durch Schwefelwasserstoffgas fällen, das gewonnene Schwefelzinn sodann durch rauchende Salpetersäure in einem Platintiegel zersetzen und das gebildete Zinnoxyd glühen und wiegen.

74,94 Zinnoxyd entsprechen **58,92** metallischem Zinn oder **66,93** Zinnoxydul.

Trennung des Zinns von andern Metallen, von Erden und Alkalien.

Von den Metallen, die durch Schwefelwasserstoffgas aus sauren Lösungen nicht gefällt werden, wie Eisen, Mangan, Zink, Nickel, Kobalt und Chrom, wird es durch dieses Gas aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung geschieden. Das erhaltene Schwefelzinn wird sodann durch rauchende Salpetersäure in Zinnoxyd verwandelt und quan-

titativ bestimmt. In gleicher Weise wird es auch von den Erden und Alkalien getrennt.

Von den Oxyden des Silbers, Quecksilbers, Kupfers, Blei's, Wismuths und Kadmiums lassen sich die Oxyde des Zinns dadurch scheiden, dass man die Lösung zuerst mit Ammoniak übersättigt und hierauf im Ueberschusse mit 3fach Schwefelammonium versetzt, wodurch das Zinnsulfid gelöst wird, während die andern Schwefelmetalle zurückbleiben. Wenn viel Zinnsulfür dabei ist, so muss man beim Digeriren mit Schwefelammonium noch etwas Schwefel hinzufügen, damit Zinnsulfid gebildet werde, da das erstere in Schwefelammonium sich nur erst nach seiner Ueberführung in Zinnsulfid auflöst. Aus der Lösung wird es sodann durch Salzsäure wieder abgeschieden und kann nun mit Salpetersäure in Zinnoxyd verwandelt und bestimmt werden.

Trennung des Zinnoxyds von Antimonoxyd.

Ein Gemenge von beiden wird schon vor dem Löthrohre erkannt, indem das Antimonoxyd einen weissen Beschlag auf Kohle bildet. Durch Digestion mit Weinsäure — oder mit Weinsteinlösung lässt sich das Antimonoxyd vollständig extrahiren, doch muss das Zinnoxyd durch Salpetersäure gebildet worden sein.

Trennung des Zinns von Arsen.

Man verwandelt beide in Chloride, oder hat man sie als Sulfide aus einer Schwefelammoniumlösung durch Salzsäure gefällt, so zersetzt man dieselben durch Königswasser und präcipitirt aus der dadurch gebildeten Chloridlösung durch essigsaures Natron das Zinn als Zinnoxydhydrat, während das Arsenchlorid gelöst bleibt. Das Zinnoxydhydrat wird sodann mit Salpetersäure in Zinnoxyd verwandelt, das Arsen aber kann durch Schwefelhydrogen aus der sauren Lösung als Schwefelarsen abgeschieden werden.

Bemerkung. Die noch übrigen Metalle, als Wolfram, Tellur, Molybdän, Tantal, Palladium, Iridium, Rhodium, Osmium, Ruthenium, Titan, Uran, Vanadium, Cer, Lantan und Didym, sowie die Beryllerde, Yttererde, Zirconerde und Thorerde sind gewöhnlich nur Gegenstände rein wissenschaftlicher Untersuchungen, weshalb ich es nicht für passend gehalten habe, dieselben in der analytischen Chemie dieses Lehrbuchs mit abzuhandeln.

Sechste Gruppe.

Organische Säuren.

1. Oxalsäure.

Erkennung. Die Oxalsäure krystallisirt in farblosen rhombischen Säulen, verflüchtigt sich vollständig im Platinlöffelchen erhitzt, wobei

kleine dampfende Tröpfchen umhergeschleudert werden, und löst sich in Wasser und Weingeist.

1) Gypsauflösung giebt mit freier Oxalsäure, wie mit den löslichen oxalsauren Salzen, einen weissen Niederschlag von oxalsaurem Kalke, der unlöslich in Essigsäure ist und sich dadurch vom phosphorsauren Kalke unterscheidet.
2) Kalkwasser erzeugt einen ähnlichen Niederschlag.
3) Chlorbarium fällt die neutralen oxalsauren Salze weiss. Alle diese Niederschläge lösen sich leicht in Salzsäure und Salpetersäure.
4) Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in den neutralen Lösungen ein weisses, in Salpetersäure und in Ammoniakflüssigkeit lösliches Präcipitat von oxalsaurem Silberoxyde.
5) Die in Wasser unlöslichen oxalsauren Salze werden aus ihren Lösungen in Säuren unverändert durch Ammoniak wieder abgeschieden und zeigen in dieser Beziehung ein den phosphorsauren Salzen gleiches Verhalten.
6) Mit Vitriolsäure schwach erwärmt, zerfällt die Oxalsäure und eben so ihre Verbindungen mit Basen in gleiche Volumtheile Kohlenoxydgas und Kohlensäuregas.
7) Beim Glühen zeigen die oxalsauren Salze nach der Beschaffenheit ihrer Basen ein von einander abweichendes Verhalten hinsichtlich der Zersetzungsproducte.
   a) Die sauren und neutralen oxalsauren fixen Alkalien werden unter Entwickelung von Kohlenoxydgas in neutrale kohlensaure Salze verwandelt.
   b) Das oxalsaure Ammoniak zersetzt sich in Ammoniakgas, kohlensaures Ammoniak, Kohlensäuregas, Cyangas und Oxamid.
   c) Der oxalsaure Kalk hinterlässt beim schwachen Glühen kohlensauren Kalk; die oxalsaure Talkerde, Thonerde, Manganoxydul, Chromoxyd etc. hinterlassen kohlensäurefreie Basen. Die Verbindungen der Oxalsäure mit Kupferoxyd, Kobaltoxyd, Eisenoxyd und Eisenoxydul hinterlassen ein beinahe reines Metall.

Quantitative Bestimmung. Man fällt die Oxalsäure aus ihrer Verbindung mit Kali, Natron oder Ammoniak durch eine neutrale Lösung von Chlorcalcium zu oxalsaurem Kalk, erhitzt denselben bis zum schwachen Rothglühen, wobei die Oxalsäure zerstört wird, feuchtet den Rückstand mit kohlensaurem Ammoniak an, glüht nochmals schwach, wiegt und berechnet nun aus dem gewonnenen kohlensauren Kalke die Quantität der Oxalsäure. Kömmt die Oxalsäure frei vor, oder als saures oxalsaures Alkali, so hat man die Lösung vor der Präcipitation mit Ammoniakflüssigkeit zu neutralisiren.

Die neutralen Verbindungon der Oxalsäure mit Kali, Natron, Baryt, Strontia und Kalk, hat man nur zu glühen, um sie in kohlensaure Basen zu verwandeln und aus dem Gewichte derselben die Quantität der Oxalsäure durch Rechnung zu finden. Man verfährt dabei dergestalt, dass man aus dem Gewichte z. B. des kohlensauren Kalks die Quantität des Kalks berechnet, und aus dem Gewichte des Kalks die zu seiner Neutralisation erforderliche Gewichtsmenge von Oxalsäure. Es

werden natürlich hiebei die Basen wie die Oxalsäure im wasserfreien Zustande angenommen. 50,54 kohlensaurer Kalk entsprechen 36,03 wasserfreier Oxalsäure. Einer gleichen Menge Oxalsäure entsprechen 98,69 kohlensaurer Baryt, oder 73,88 kohlensaure Strontia.

2. Weinsäure.

Erkennung. Die Weinsäure und ihre Salze werden beim Erhitzen im Platinlöffelchen unter Aufblähen, Schwärzung und Verbreitung nach verbranntem Zucker riechender Dämpfe zersetzt. Sie werden nur theilweis von Wasser gelöst; die darin unlöslichen sind jedoch löslich in Salzsäure und Salpetersäure.

1) Mit Kali und Ammoniak bildet die Weinsäure und ihre in Wasser löslichen Salze, wenn freie Weinsäure oder Essigsäure vorhanden ist, weisse, körnige, schwerlösliche Niederschläge von saurem weinsaurem Kali oder Ammoniak.
2) Salpetersaures Silberoxyd wird von freier Weinsäure nicht gefällt, wohl aber nach der Neutralisation der Weinsäure mit Ammoniak.
3) Essigsaures Bleioxyd wird sogleich von Weinsäure gefällt; der in Wasser unlösliche Niederschlag ist aber in überschüssigem Ammoniak löslich.
4) Kalkwasser bewirkt, wenn es im Ueberschuss zugesetzt wird, einen weissen Niederschlag, der sich in Salmiak, nicht aber in Ammoniakflüssigkeit vollständig löst.
5) Gypsauflösung erzeugt auch nach langem Stehen mit Weinsäure keinen Niederschlag; mit neutralen weinsauren Salzen jedoch einen geringen.
6) Lösungen von schwefelsaurem und salpetersaurem Kali, sowie von Chlorkalium eignen sich zur Entdeckung kleiner Quantitäten Weinsäure am besten, nur muss die Flüssigkeit freie Essigsäure oder Schwefelsäure enthalten. Es wird sogleich saures weinsaures Kali abgeschieden.
7) Wenn die Lösung eines weinsauren Salzes Eisenoxyd, Manganoxydul oder Thonerde enthält, so erfolgt auf Zusatz von Kali- oder Ammoniaklösung keine Fällung der genannten Oxyde und der Thonerde, weil die vorhandenen Doppelsalze durch Alkalien nicht zersetzt werden.
8) Fügt man zu einer Weinsäurelösung etwas von einer conzentrirten Chlorcalciumlösung, so scheidet sich auf Zusatz von Kalilösung weinsaurer Kalk ab, der sich aber auch bei gewöhnlicher Temperatur in einem Ueberschusse von Kaliflüssigkeit wieder auflöst Beim Erhitzen erstarrt die Flüssigkeit zu einer Gallerte, beim Erkalten aber klärt sie sich vollkommen wieder auf, so dass diese Erscheinung sich wiederholen lässt und ein charakteristisches Kennzeichen für die Weinsäure abgiebt.
9) Conzentrirte Schwefelsäure färbt in der Kälte weder die Weinsäure noch ihre Salze, wohl aber beim Erhitzen.

Quantitative Bestimmung. Man versetzt die Lösung der Weinsäure mit essigsaurem Kali, fügt noch freie Essigsäure hinzu, concentrirt die Flüssigkeit, sammelt, trocknet und wiegt den erhaltenen Niederschlag von saurem weinsauren Kali und berechnet daraus das Gewicht der Weinsäure.

3. Traubensäure.

Erkennung. 1) Ihr Verhalten im Feuer, wie zu Kali und Ammoniak, ist gleich dem der Weinsäure.

2) Mit Kalkwasser im Ueberschuss versetzt, erfolgt in einer Lösung der Traubensäure sogleich ein weisser Niederschlag, der in Salmiaklösung beinahe unlöslich ist.

3) Mit Gypsauflösung erfolgt nach 15 — 20 Minuten ein Präcipitat von traubensaurem Kalk. Wird die Säure zuvor neutralisirt, so stellt sich der Niederschlag sogleich ein.

4) Die Traubensäure enthält im krystallisirten Zustande zwei Aequivalente Wasser und verwittert an der Luft. Die Weinsäure enthält nur ein Aeq. Wasser und ihre Krystalle sind luftbeständig.

4. Citronsäure.

Erkennung. 1) Sie bildet mit Kali und Ammoniak leichtlösliche saure Salze und unterscheidet sich dadurch wesentlich von der Weinsäure und Traubensäure.

2) Sie fällt die Chlorcalciumlösung nicht, wohl aber nach ihrer Neutralisation beim Kochen.

3) Gypsauflösung bewirkt keine Fällung derselben.

4) Chlorcalciumlösung wird unter Zusatz von Kalilösung gefällt, beim Kochen jedoch nicht so verändert, wie die ähnlich behandelte Weinsäure.

5) Ihr Verhalten zum Kalkwasser, mit welchem sie weder in der Kälte noch in der Wärme einen Niederschlag giebt, wenn der Ueberschuss des Kalkwassers nicht zu bedeutend ist, unterscheidet sie von der Wein- und Traubensäure. Ihre Krystalle verwittern an der Luft.

5. Aepfelsäure.

Erkennung. 1) Sie krystallisirt sehr schwierig und bildet fast nur eine körnig krystallinische Masse, die an der Luft zerfliesst. — Mit den meisten Basen liefert sie leichtlösliche Salze.

2) Ihre Salze geben mit Kalisalzen keine schwerlöslichen Verbindungen.

3) Chlorcalciumlösung wird nicht getrübt, auch nicht nach der Sättigung mit Ammoniak. Auf Zusatz von Alkohol scheidet sich jedoch äpfelsaurer Kalk ab.

4) Kalkwasser und Gypsauflösung erzeugen keine Niederschläge.

5) Aepfelsaures Bleioxyd ist krystallisirbar, und in heissem Wasser

auflöslich. Beim Kochen mit Wasser bäckt es gummiähnlich zusammen.

6. Milchsäure.

Erkennung. 1) Sie ist nur in Gestalt einer syrupähnlichen Flüssigkeit, nicht krystallisirt erhalten worden. Ihre Salze sind grösstentheils in Wasser und Alkohol auflöslich; die mit Alkalien schwer krystallisirbar.

2) Chlorcalciumlösung und Kalkwasser bringen weder mit der Säure noch mit ihren Salzen, auch nicht beim Kochen, Niederschläge hervor.

3) Essigsaures Bleioxyd wird nicht gefällt.

4) Concentrirte Schwefelsäure erhitzt sich stark mit Milchsäure und schwärzt dieselbe. Von der Aepfelsäure, mit der sie die meiste Aehnlichkeit hat, unterscheidet sie sich durch ihr Verhalten zum essigsauren Bleioxyde.

Quantitative Bestimmung der vorgenannten Säuren.

Mit Ausnahme der Oxalsäure lassen sich diese Säuren nur mit vollkommener Genauigkeit in ihrem freien Zustande quantitativ bestimmen, wenn man abgewogene Quantitäten ihrer Lösungen im pneumatischen Quecksilberapparate mit neutralem kohlensaurem Natron zusammen bringt und das Volum der Kohlensäure misst, oder auch dazu einen von Fresenius und Will angegebenen Apparat anwendet. Das Verfahren ist angegeben im vierten Abschnitte dieses Lehrbuchs unter der Rubrik B. „Ermittelung der Mächtigkeit der Säuren, oder ihres Gehaltes an wasserfreier Säure."

7. Essigsäure.

Erkennung. Die Essigsäure wird aus ihren Verbindungen als eine flüchtige Säure, durch Schwefelsäure abgeschieden. Ihre Salze sind leichtlöslich in Wasser und Alkohol mit Ausnahme des essigsauren Silberoxyds und Quecksilberoxyduls. Beim Glühen werden die essigsauren Salze zersetzt, dabei wird Kohlensäure und Kohlenoxyd vorzüglich gebildet und Kohle abgeschieden. Die, welche ein Alkali oder eine Erde zur Basis haben, werden dadurch in kohlensaure Salze verwandelt, die übrigen hinterlassen ein mehr oder weniger kohlensäurefreies Metalloxyd mit Kohle und vollkommen reducirtem Metall gemengt.

1) Salpetersaures Quecksilberoxydul wird von freier Essigsäure krystallinisch gefällt; beim Erwärmen löst sich der Niederschlag, nach dem Erkalten scheidet er sich aber wieder ab. Beim Kochen wird er grau gefärbt, indem ein Theil davon zersetzt und metallisches Quecksilber abgeschieden wird. Die essigsauren Alkalien werden durch das genannte Quecksilbersalz vollständig zersetzt.

2) Salpetersaures Silberoxyd wird von freier Essigsäure nicht

getrübt, mit essigsauren Alkalien aber erfolgt sogleich ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der in heissem Wasser und in Ammoniakflüssigkeit löslich ist.

3) Die neutralen essigsauren Alkalien geben mit Eisenchlorid bluthrothe Färbungen. Freie Säuren vernichten jedoch die Farbe. Durch überschüssiges Ammoniak wird das gebildete essigsaure Eisenoxyd zersetzt und Eisenoxydhydrat abgeschieden.

Durch diese Färbung und durch ihre Flüchtigkeit unterscheidet sich die Essigsäure wesentlich von der Milchsäure.

4) Werden essigsaure Salze unter Zusatz von etwas Alkohol mit Schwefelsäure übergossen und erhitzt, so wird Essigäther gebildet, der sich durch seinen charakteristischen Geruch zu erkennen giebt.

Quantitative Bestimmung. Man sättigt die Essigsäure mit kohlensaurem Bleioxyd, befördert zur Krystallisation, wiegt und berechnet aus der erhaltenen Gewichtsmenge des krystallisirten essigsauren Bleioxyds die Menge der Essigsäure. Essigsaure Salze werden mit Schwefelsäure einer Destillation unterworfen und das Destillat hierauf wie beschrieben behandelt, wenn sich nicht schon aus dem essigsauren Salze die Quantität der Essigsäure durch Rechnung bestimmen lässt.

189, 79 krystallisirtes esssigsaures Bleioxyd enthalten **51, 03** wasserfreie Essigsäure.

8. Ameisensäure.

Erkennung. 1) Durch verdünnte Schwefelsäure wird die Ameisensäure ähnlich der Essigsäure aus ihren Salzen abgeschieden und hat man etwas Alkohol zugesetzt, so zeigt sich der Arrakähnliche Geruch des Ameisenäthers, der dabei gebildet wird. Durch conzentrirte Schwefelsäure werden die ameisensauren Salze dergestalt zersetzt, dass die Ameisensäure in Kohlenoxydgas und Wasser zerfällt, wobei man das erstere über Wasser oder Quecksilber aufsammeln und an seiner Brennbarkeit erkennen kann. Beim Glühen der ameisensauren Salze in einer pyrochemischen Glasröhre hinterbleibt in den meisten Fällen regulinisches Metall bei den Salzen mit metallischer Basis, bei den mit alkalischer oder erdiger Basis aber ein kohlensaures Salz.

2) Die Salze der edlen Metalle werden beim Kochen mit ameisensaurem Natron dergestallt zersetzt, dass das Metall vollständig regulinisch abgeschieden wird. So verhalten sich die Gold-, Platin-, Silber-, und Quecksilbersalze und deren reine Oxyde. Quecksilberchlorid wird jedoch dabei nur in Quecksilberchlorür verwandelt.

3) Freie Ameisensäure wird sogleich durch ihr Verhalten zum Quecksilberoxyde erkannt. Beim Erwärmen erfolgt zunächst die Lösung des Oxyds, indem sich ameisensaures Quecksilberoxyd bildet; dies geht jedoch rasch in ameisensaures Quecksilberoxydul über, das sich in weissen perlmutterähnlich glänzenden Krystallblättern abscheidet; endlich erfolgt unter Aufblühen bei fortgesetztem Erhitzen

die Entbindung von Kohlensäure, Schwärzung der Masse, Zusammensinken derselben und Abscheidung von metallischem Quecksilber.

4) Zum Eisenchloride verhält sich die Ameisensäure wie die Essigsäure.

Quantitative Bestimmung. Man neutralisirt die Ameisensäure mit Natron, verdampft die Lösung zur Trockene und wiegt den trockenen Rückstand. Nun zersetzt man eine abgewogene Menge davon, etwa 5 — 10 Gran in einem Kölbchen, das mit einer Gasentbindungsröhre versehen ist, durch Vitriolsäure, sammelt das dabei sich entbindende Kohlenoxydgas über Quecksilber in einer graduirten Röhre, misst es mit Berücksichtigung des Thermometer- und Barometerstandes und der Tension der Dämpfe, berechnet es auf sein Gewicht, und aus dem Gewichte des erhaltenen Kohlenoxyds endlich das Gewicht der Ameisensäure.

28, 02 Kohlenoxyd entspechen 37, 03 wasserfreier Ameisensäure.

9. Gerbsäuren.

Erkennung. 1) Sie zeichnen sich durch einen zusammenziehenden Geschmack aus und sind unkrystallisirbar. Ihre Salze, mit Ausnahme der Alkalisalze, sind meistens sehr schwerlöslich. Die Säure ist leichtlöslich in Wasser und gewässertem Weingeiste, aber schwerlöslich in wasserfreiem Alkohol und Aether.

2) Hausenblasenlösung bewirkt, selbst noch mit sehr verdünnten Lösungen der Gerbsäure, einen weissen, flockigen Niederschlag (gerbsauren Leim, künstliches Leder).

3) Salpetersaures Quecksilberoxydul gibt mit freier Gerbsäure einen ziegelrothen Niederschlag.

4) Salpetersaures Silberoxyd erzeugt einen rothbraunen Niederschlag mit der Lösung von gerbsauren Alkalien.

5) Eisenchlorid giebt, je nach der Abstammung der Gerbsäure, entweder blauschwarze, oder grünliche Färbungen. Die Gerbsäure der Eichen bewirkt eine tief blauschwarze Färbung und einen ähnlich gefärbten Niederschlag, die Gerbsäure der Chinarinden, des Catechu, Kino, der Fichten und Tannen aber giebt eine dunkelgrüne Färbung.

6) Eine Lösung von saurem kohlensaurem Kalke erzeugt mit einer Gerbsäurelösung nach einiger Zeit an der Luft einen weissen, flockigen Niederschlag. Waltet die Gerbsäure in der Flüssigkeit vor, so erscheint die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit weingelb; ist jedoch die Kalklösung im Ueberschusse vorhanden, so erscheint die Flüssigkeit farblos, oder schwach grünlichgrau. Beim Kochen färbt sich der Niederschlag gelblich und die Flüssigkeit entfärbt sich.

7) Essigsaures Bleioxyd giebt einen weissen, flockigen Niederschlag; Zinnchlorür einen ähnlichen und schwefelsaures Kupferoxyd einen braunen Niederschlag.

8) Kalkwasser und Chlorcalcium bewirken weisse Präcipitate, die sich beim Stehen an der Luft blau, grün, roth und endlich bräunlich gelb färben.

10. Gallussäure.

Erkennung.

1) Die Gallussäure ist leichtlöslich in Wasser, absolutem Alkohol u. Aether.
2) Salpetersaures Silberoxyd wird durch Gallussäure und gallussaure Alkalien reducirt.
3) Essigsaures Kupferoxyd erzeugt einen rothbraunen, flockigen Niederschlag, auch noch in stark verdünnten Lösungen.
4) Zinnchlorür, das die Gerbsäure vollständig präcipitirt, bewirkt mit Gallussäure nur unbedeutende weisse Niederschläge.
5) Eisenchlorid giebt mit Gallussäure und mit gallussauren Alkalien blauschwarze Niederschläge, die sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels mit grünlicher Färbung wieder auflösen und das Eisenchlorid in Eisenchlorür verwandeln.
6) Aetzende und kohlensaure Alkalien verwandeln die Gallussäure in Ulmin- und Huminsäure unter Braunfärbung.
7) Gerbsäurelösung absorbirt an der Luft Sauerstoff und verwandelt sich unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure u. Wasser in Gallussäure. S. II. Bd. S. 183.
8) Hausenblasenlösung wird von Gallussäure nicht getrübt.

11. Bernsteinsäure.

Erkennung. 1) Die Bernsteinsäure ist krystallisirbar, leichtlöslich in Wasser und Weingeist, und lässt sich beim Erhitzen vollständig verflüchtigen.

2) Sie giebt weder in ihrem freien noch in ihrem mit Ammoniak gesättigten Zustande mit Kalkwasser oder Chlorcalciumlösung eine Trübung.

3) Eisenchlorid fällt die mit Ammoniak vollkommen neutralisirte Lösung der Säure vollständig mit fleischrother Farbe, als bernsteinsaures Eisenoxyd. Die Anwesenheit von Salzsäure, Salpetersäure verhindert die Fällung. Durch Digestion mit Ammoniakflüssigkeit wird der Niederschlag zersetzt, bernsteinsaures Ammoniak gebildet und Eisenoxydhydrat abgeschieden.

4) Essigsaures Bleioxyd giebt mit Bernsteinsäure einen weissen Niederschlag, der sich in einem Uebermaase des Fällungsmittels, wie in Bernsteinsäure und in Essigsäure wieder auflöst und sich dadurch wesentlich vom weinsauren Bleioxyde unterscheidet.

12. Benzoesäure.

Erkennung. 1) Die Benzoesäure ist flüchtig und ihre Dämpfe reizen durch die Krystallnadeln, zu welchen sie wieder erstarren, zum Husten. Sie ist in Wasser ziemlich schwer löslich, in 25 Theilen heissem und 200 Theile kaltem Wasser, in Weingeist aber leichtlöslich. Aus ihren Verbindungen mit Basen wird sie durch Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure wieder abgeschieden.

2) Durch Eisenchlorid wird sie fleischfarben gefällt sowohl im freien Zustande als in ihrer Verbindung mit Alkalien. Beim Ueber-

iessen des Niederschlags mit Salzsäure wird derselbe zersetzt, das Eisenoxyd löst sich auf, die Benzoesäure hinterbleibt aber in Gestalt eines weissen Pulvers. Wird der Niederschlag von benzoesaurem Eisenoxyde mit Ammoniakflüssigkeit digerirt, so scheidet sich Eisenoxydhydrat ab, während das entstandene benzoesaure Ammoniak aufgelöst bleibt.

3) Essigsaures Silberoxyd und Bleioxyd geben mit benzoesaurem Ammoniak weisse Niederschläge.

4) Von der Zimmtsäure, mit der die Benzoesäure grosse Aehnlichkeit hat und damit lange Zeit verwechselt worden ist, unterscheidet sie sich vorzüglich dadurch, dass die Zimmtsäure bei der Destillation mit Salpetersäure Bittermandelöl liefert, und auch aus ihrer Lösung in rauchender Salpetersäure, die nach Bittermandelöl riecht, durch Wasser nicht vollständig wieder abgeschieden wird.

13. Meconsäure.

Erkennung. 1) Die Meconsäure und ihre löslichen Salze werden durch Eisenchlorid blutroth gefärbt, indem sich leichtlösliches meconsaures Eisenoxyd bildet. Diese Färbung ist so intensiv, dass man sie noch erkennt, wenn man 3 Tropfen officinelle Opiumtinctur in ein Glas Wasser bringt und dazu einen Tropfen der Eisenchloridlösung giebt. Die Färbung verschwindet beim Vermischen mit schwefliger Säure, durch Zinnchlorür, durch Einwirken des Sonnenlichts und überhaupt durch desoxydirende Körper, kommt aber wieder zum Vorschein, so wie die Desoxydation beseitigt wird. Goldchlorid bewirkt keine Entfärbung und dadurch unterscheidet sich das meconsaure Eisenoxyd von dem Schwefeleisencyanid, mit welchem es in der Farbe übereinstimmt.

2) Die meisten sauren Salze der Meconsäure, der meconsaure Kalk, Baryt, das Bleioxyd und Silberoxyd etc. sind in Wasser schwerlöslich.

Die oben angezeigte rothe Farbe giebt mit Eisenchlorid auch die Pyro-Meconsäure und die Metameconsäure.

14. Harnsäure.

Erkennung. Die Harnsäure ist im Wasser schwerlöslich und ebenso ihre meisten Verbindungen mit Erden und Metalloxyden; die harnsauren Alkalien sind leichtlöslich.

Sie wird leicht erkannt durch die rothe Farbe des purpursauren Ammoniaks, das gebildet wird, wenn man diese Säure mit Salpetersäure übergiesst, in einem Schälchen bis zum Aufhören des Aufbrausens erwärmt, hierauf Ammoniakflüssigkeit hinzufügt und bis zur Trockne verdampft. Auf 1 Theil Harnsäure wendet man 3—4 Theile Salpetersäure an. Spuren geben sich durch dieses Verfahren noch zu erkennen, auch wenn sie mit Basen verbunden ist, wie dies in den thierischen Concretionen und den Harnsteinen stattfindet. Versetzt man frisch gelassenen Harn mit einigen Tropfen Salpetersäure, rührt hierauf tüchtig um und

überlässt das Ganze einer 24stündigen Ruhe, so lagern sich kleine röthliche Krystalle von Harnsäure am Boden und an den Seitenwänden des Gefässes ab.

Trennung der vorbeschriebenen Säuren von einander.

A. Trennung der Oxalsäure, Weinsäure, Traubensäure, Citronensäure und Aepfelsäure.

Man vermischt die Lösung dieser Säuren möglichst concentrirt im Ueberschuss mit Kalkwasser, wodurch oxalsaurer, weinsaurer und traubensaurer Kalk sich abscheiden, während die Verbindungen der beiden andern Säuren mit Kalk gelöst bleiben. Nachdem der Niederschlag gesondert worden ist, setzt man ihn mit einer Salmiaklösung in Berührung, durch welche nur der weinsaure Kalk aufgenommen wird. Derselbe scheidet sich nach mehreren Stunden an den Wänden des Gefässes wieder in Gestalt kleiner prismatischer Krystalle aus. Der traubensaure Kalk wird sodann durch Essigsäure, in der er leichtlöslich ist und durch Ammoniak wieder daraus abgeschieden werden kann, von dem in dieser Säure unlöslichen oxalsauren Kalke getrennt und jedes dieser so getrennten Kalksalze für sich auf seine Säure geprüft.

Kocht man hierauf die Flüssigkeit, welche die Citronsäure u. Aepfelsäure enthält, so fällt der citronsaure Kalk heraus, worauf nach dessen Absonderung aus der filtrirten Flüssigkeit endlich auch der aepfelsaure Kalk durch Alkohol präcipitirt wird.

Die Scheidung der vorgenannten Säuren beruht also darauf, dass Oxalsäure, Weinsäure, und Traubensäure schon bei gewöhnlicher Temperatur durch einen Ueberschuss von Kalkwasser als Kalksalze abgeschieden werden, dass der citronsaure Kalk sich erst in der Siedhitze präcipitirt, der äpfelsaure Kalk aber gar nicht dadurch gefällt wird. Ferner, dass der weinsaure Kalk sich in Salmiaklösung, und der traubensaure Kalk in Essigsäure auflöst.

B. Scheidung der Ameisensäure, Essigsäure und Milchsäure.

Man neutralisirt die Mischung der drei Säuren mit frisch gefälltem kohlensaurem Zinkoxydhydrat und befördert die Lösung zur Krystallisation, wodurch das milchsaure Zinkoxyd in prismatischen Krystallen sich abscheidet, während die beiden andern Zinksalze gelöst bleiben. Die Lösung wird hierauf bis zur sauren Reaction mit Salpetersäure versetzt, um durch Destillation die Essigsäure und Ameisensäure wieder zu gewinnen, worauf man das Destillat mit rothem Quecksilberoxyde erhitzt und so die Ameisensäure zersetzt (siehe Ameisensäure S. 108). Die noch übrige Essigsäure kann nun in ihrer Verbindung mit Quecksilberoxyd leicht erkannt werden. Man kann auch die Lösung der drei Säuren mit Kalkwasser neutralisiren, die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne abdampfen und den Rückstand mit Alkohol behandeln, wodurch der milchsaure Kalk gelöst wird, während der ameisensaure und essigsaure Kalk ungelöst zurückbleiben.

Neutralisirt man die concentrirte Lösung der drei Säuren mit Ammoniak und setzt eine salpetersaure Silberauflösung zu, so wird die Essigsäure und Ameisensäure in Verbindung mit Silberoxyd gefällt, die Milchsäure aber bleibt gelöst. Durch Schwefelhydrogen entfernt man hierauf aus der Lösung das Silberoxyd, durchs Erhitzen der Flüssigkeit das freie Schwefelhydrogen, worauf man mit kohlensaurem Zinkoxydhydrat neutralisirt und durch Krystallisation das milchsaure Zinkoxyd gewinnt.

C. Scheidung der Bernsteinsäure von der Benzoesäure.

Die Säuren werden mit Ammoniak neutralisirt und hierauf durch Eisenchlorid gefällt. Uebergiesst man hierauf das Gemeng von bernsteinsaurem und benzoesaurem Eisenoxyd mit Salzsäure, so wird es zersetzt, das Eisenoxyd und die Bernsteinsäure werden gelöst, die Benzoesäure aber scheidet sich als weisses Pulver aus. Uebersättigt man die Lösung mit Ammoniak, so wird das Eisenoxyd gefällt, und in der davon abfiltrirten Flüssigkeit kann endlich die Bernsteinsäure nochmals nach der Neutralisation mit Salzsäure, durch Eisenchlorid nachgewiesen werden.

Siebente Gruppe.

Organische Basen.

1. Morphium.

Erkennung. Es erscheint in weissen, glasglänzenden, prismatischen Krystallen, die 405 Theile siedendes Wasser, oder 20 Theile Weingeist von 0,83 sp. G. zur Auflösung erfordern, in Aether aber unlöslich sind. Im Platinlöffel erhitzt, schmilzt es zu einer dunklen Masse, verbrennt und verkohlt unter Verbreitung urinöser Dämpfe, bis endlich durch fortgesetztes Glühen die letzte Spur von Kohle verschwindet. Wird es mit Kalkhydrat gemengt in einer pyrochemischen Glasröhre geglüht und das dabei auftretende Gas in eine verdünnte salpetersaure Quecksilberoxydul-Auflösung geleitet, so entsteht darin ein schwarzer Niederschlag, indem sich der Stickstoff des Morphiums mit Wasserstoff zu Ammoniak vereinigt, wodurch Quecksilberoxydul gefällt wird. Dieses Verhalten beim Glühen im Platinlöffel, wie mit Kalkhydrat, zeigen übrigens auch die andern stickstoffhaltigen Alkaloide. Der Stickstoffgehalt der Alkaloide kann ausserdem auch noch dadurch erkannt werden, dass man dieselben mit etwas kohlensäuerlichem Kali gemengt in einer pyrochemischen Glasröhre glüht, die geglühte Masse in Wasser auflöst, mit Salzsäure neutralisirt und hierauf eine Eisenchloridlösung hinzufügt, wodurch ein blauer Niederschlag eintritt, von dem beim Glühen gebildeten Cyankalium herrührend.

Es ist löslich in wässriger Aetzkalilösung.

Salpetersäure bewirkt mit Morphium eine anfangs schön orangegelbe, später aber ins Hyacinthrothe übergehende Färbung.

Wird Eisenchloridlösung auf Morphium getröpfelt, so tritt

sogleich eine grünlich blaue Färbung ein, die für dieses Alkaloid besonders charakteristisch ist. Freie Säuren verhindern das Eintreten der Färbung, oder vernichten sie auch; Alkalien rufen sie wieder hervor.

Durch concentrirte Schwefelsäure erfolgt keine Bräunung, wie dies der Fall bei andern organischen Substanzen ist.

Amylonkleister, dem etwas Indigolösung zugemischt worden war, wird durch Morphium blau gefärbt.

Wird eine sehr verdünnte Lösung von schwefelsaurem Morphium auf einem Platinbleche vorsichtig über der Weingeistlampe zur Trockne gebracht und dann wieder erhitzt, so färbt sich der Rückstand zuerst citronengelb, dann roth und endlich schön grün und löst sich auch mit letzterer Farbe in Wasser auf. Dieses Verhalten zeigt aber auch das Narcotin und Strychnin.

Die Morphiumsalze besitzen einen bittern Geschmack, sind krystallisirbar und löslich in Wasser und Weingeist. Gallustinctur bewirkt in der Lösung derselben eine nur unbedeutende Trübung, jedoch einen starken Niederschlag bei Anwesenheit von kleinen Mengen gleichzeitig vorhandenem Narcotin. Durch doppelt kohlensaure Alkalien erfolgt in den Morphiumsalzen bei Anwesenheit freier Säuren kein Niederschlag, was jedoch der Fall bei den Narcotinsalzen ist und wodurch sich dieselben von den Morphiumsalzen unterscheiden.

2. Narcotin.

Erkennung. Es bildet glasglänzende, geschmack- und geruchlose Prismen, die in Wasser und Weingeist unlöslich sind, von kochendem Aether aber 120 Theile zur Lösung erfordern. In wässrigen Alkalien ist es ebenfalls unlöslich und unterscheidet sich dadurch, so wie durch sein Verhalten zur Gallustinctur, zu sauren kohlensauren Alkalien und zur Eisenchloridlösung wesentlich vom Morphium, denn Narcotin wird durch Eisenchlorid nicht blau gefärbt wie jenes. Von verdünnter Salpetersäure wird es ohne Färbung aufgelöst; concentrirte Schwefelsäure aber, die nur eine Spur Salpetersäure enthält, bewirkt mit Narcotin eine blutrothe Färbung. Die Narcotinsalze besitzen einen bittern Geschmack und werden durch Gallustinctur in gelblich weissen Flocken präcipitirt.

3. Strychnin.

Erkennung. Das Strychnin krystallisirt in farblosen, kleinen vierseitigen Säulchen mit vierfacher Zuspitzung, ist löslich in 70% haltigem Weingeist und in gewässerten Säuren, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether, so wie in Aetzkaliflüssigkeit, löslich aber in 6000 Theilen Wasser.

Diese Lösung, so wie die Lösungen der Strychninsalze besitzen einen stark bittern Geschmack, wirken giftig auf den Organismus, und werden durch Quecksilberchlorid-, Jodkalium- und Schwefelcyankaliumlösung krystallisch gefällt.

Concentrirte Salpetersäure färbt es nicht, von Salpetersäure wird es schwach gelblich gefärbt, dabei bäckt es gummiähnlich

zusammen und löst sich endlich auf. Eine rothe Färbung würde Brucin anzeigen.

Doppeltkohlensaure Alkalien bewirken keine Fällung. Eine stark verdünnte schwefelsaure Strychninlösung zeigt auf Platinblech abgedampft die beim Morphium angeführten Farbenerscheinungen.

4. Brucin.

Erkennung. Es erscheint in Gestalt eines weissen krystallinischen Pulvers von durchdringend bitterm Geschmack, das in Aether unlöslich, aber löslich in absolutem Alkohol und in 320 Theilen Wasser ist.

Salpetersäure bewirkt sehr rasch eine blutrothe Färbung, die durch Zinnchlorürlösung wieder aufgehoben, oder bei einem Ueberschusse von Säuren in eine violette verwandelt wird. Bei einem Ueberschuss von Zinnchlorür, besonders beim Erwärmen, verschwindet die Färbung.

Concentrirte Schwefelsäure erzeugt eine rosenrothe Färbung des Brucins.

Schwefelsaure Brucinlösung wird beim Erhitzen auf Platinblech braun und endlich schwarz, nicht grün, wie die Strychninlösung gefärbt.

Eine wässrige Brucinlösung wird von Platinchlorid und Gallustinctur gefällt.

Die Brucinsalze geben mit Kalilösung einen in einem Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag. Von doppelt koklensauren Alkalien werden sie nicht präcipitirt.

5. Chinin und Cinchonin.

Erkennung. Das Chinin ist ein weisses, krystallinisches Pulver, löst sich in 400 Theilen Wasser, in 3—4 Theilen Alkohol oder Aether, u. seine Lösung wird weder von Wasser noch von Aether getrübt. Bei 120° schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit, stärker erhitzt, wird es verkohlt und beim Zutritt der Luft vollständig verbrannt.

Das Cinchonin krystallisirt in luftbeständigen Prismen, die in Wasser und Aether unlöslich sind und gegen 33—34 Theile Alkohol zur Lösung erfordern.

Beide Alkaloide lösen sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Färbung auf und bilden mit Säuren bitterschmeckende Salze, von welchen die Cinchoninsalze jedoch gröstentheils leichter löslich sind als die Chininsalze. Aus ihren Lösungen werden die Salze beider Alkaloide durch reine, einfache und doppelt kohlensaure Alkalien gefällt, ebenso durch Gallustinctur und durch Platinchlorid. Die mit Schwefelsäure verbundenen Alkaloide unterscheiden sich nach Calvert folgender Gestalt von einander:

Eine neutrale Chlorcalciumlösung giebt mit schwefelsaurem Chinin keinen Niederschlag, wohl aber mit schwefelsaurem Cinchonin.

Kalkwasser erzeugt mit schwefelsaurem Chinin einen in überschüssigem Kalkwasser löslichen, mit schwefelsaurem Cinchonin aber unlöslichen Niederschlag.

Chlorkalklösung präcipitirt beide Salze; der vom Chinin ist in einem Ueberschusse des Fällungsmittels löslich, der vom Cinchonin aber unlöslich.

Aetzkali fällt das Cinchonin in käseartiger Gestalt, das Chinin pulverförmig. Letzteres löst sich in einem Ueberschuss von Kaliflüssigkeit, ersteres nicht.

Aetznatron fällt ebenfalls beide Alkaloide, beide sind unlöslich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels; der Niederschlag des Cinchoninsalzes ist geronnen, käseartig, der des Chininsalzes pulverig.

6. Salicin.

Erkennung. Es bildet weisse, kleine Schuppen, die in 18 Theilen kaltem Wasser löslich, in heissem Wasser aber und in Alkohol sehr leicht löslich sind. In Aether sind sie unlöslich.

Concentrirte Schwefelsäure färbt das Salicin hell carminroth und löst es mit dieser Farbe auf. Ebenso wird durch diese Säure eine farblose Lösung dieses Alkaloids geröthet.

Wird das Salicin mit seinem gleichen Gewichte von saurem chromsaurem Kali und einer Mischung aus $2^1/_2$ Theilen Schwefelsäure und 20 Theilen Wasser destillirt, so zeigt das Destillat den Geruch der Blüthen von Spiraea ulmaria, von einem ätherischen Oele herrührend, das dabei neben Kohlensäure und Ameisensäure gebildet wird.

7. Codein.

Erkennung. Die zarten, nadelförmigen Krystalle des Codeins sind in 17 Theilen kaltem und in 80 Theilen siedendem Wasser löslich. Alkohol und Aether nehmen es leichter auf. Im Ueberschuss zu kochendem Wasser gesetzt, schmilzt es zu einer öligen Masse zusammen und verliert sein Hydratwasser. Mit Säuren giebt es leichtlösliche bitterschmekkende Salze, in welchen Gerbsäure weisse, starke Niederschläge hervorbringt. Durch Salpetersäure wird das Codein mit gelber Farbe aufgelöst. Durch concentrirte Schwefelsäure entsteht mit Codein eine gelbgrüne, beim Erwärmen violette Färbung. Gegen Eisenchlorid verhält sich das Codein mit seinen Salzen indifferent.

Achte Gruppe.

Indifferente vegetabilische und animalische Körper.

1. Zucker.

Erkennung. Der Zucker kommt in verschiedenen Modificationen vor, die sich durch Gestalt, Löslichkeit in Wasser und Weingeist und durch Geschmack wesentlich von einander unterscheiden. Die wesentlichsten Arten sind folgende:

A. Rohrzucker.

Er krystallisirt in prismatischen Krystallen, besitzt einen süssen Geschmack, ist leichtlöslich in Wasser, löslich zu 1 Theil in 4 Theilen Alkohol von 0,83 sp. Gew., unlöslich aber in absolutem Alkohol.

Vermischt man eine Rohrzuckerlösung mit Aetzkaliflüssigkeit und schwefelsaurer Kupferoxydlösung, so zeigt die Flüssigkeit eine tief blaue Farbe, sobald ein Ueberschuss von Aetzkali vorhanden ist und es scheidet sich selbst beim Kochen kein Kupferoxydul aus, wie dies bei andern Zuckerarten und selbst beim Dextrin der Fall ist. Nur wenn die Mischung mehrere Tage oder Wochen stehen bleibt, so erfolgt endlich durch das Uebergehen des Rohrzuckers in Traubenzucker in der gekochten Flüssigkeit ein zinnoberrother, in der ungekochten aber ein karminrother Niederschlag von Kupferoxydul.

Mit Ferment versetzt, verwandelt sich der Rohrzucker in Traubenzucker und geräth in Gährung, wobei aus der Volummenge der dabei auftretenden Kohlensäure, wenn man in graduirten, mit Quecksilber gesperrten Glasröhren experimentirt, auch die Quantität des Zuckers bestimmt werden kann.

B. Traubenzucker.

Erkennung. Der Traubenzucker erscheint in blumenkohlartigen, krystallinischen Massen, ist in Wasser und gewässertem Weingeiste löslich, unlöslich in absolutem Alkohol, besitzt einen weit weniger süssen Geschmack als der Rohrzucker und geht ebenfalls mit Ferment versetzt in Gährung über.

Vermischt man eine Auflösung von Traubenzucker mit Kalilauge und fügt hierauf solange von einer schwefelsauren Kupferoxydlösung hinzu, als sich das präcipitirt werdende Kupferoxydhydrat wieder auflöst, so erfolgt in kurzer Zeit, schon bei gewöhnlicher Temperatur, ein schmutzig carminrother Niederschlag von Kupferoxydul. Wird die Mischung erwärmt, so scheidet sich sogleich, auch wenn nur wenige Tropfen von der Kupferlösung zu der mit Aetzkali versetzten Zuckerauflösung gegeben worden waren, Kupferoxydul ab, während die Flüssigkeit farblos wird, so dass sich selbst noch $^1/_{10000}$ Traubenzucker durch einen Niederschlag zu erkennen giebt und $^1/_{100000}$ bei auffallendem Lichte noch eine röthliche Färbung in der Flüssigkeit gewährt.

C. Milchzucker.

Erkennung. Der Milchzucker knirscht zwischen den Zähnen, schmeckt erdig, wenig süss, giebt mit Wasser keinen Syrup, wie die beiden vorgenannten Zuckerarten, ist unlöslich in Weingeist und erfordert 7 Theile kaltes Wasser zur Auflösung.

Gegen Kupfervitriol- und Aetzkalilösung erhält sich der Milchzucker dem Rohzucker ähnlich, doch erfolgt bei ersterem die Abscheidung von Kupferoxydul rascher, ja selbst rascher und kräftiger noch als beim Traubenzucker, so dass beim Kochen der Lösung in einer Probierröhre die Wände mit rothem, glänzendem metallischen Kupfer belegt werden. Der Niederschlag von Kupferoxydul erscheint ziegelroth ins Gelbliche übergehend.

D. Schleimzucker.

Erkennung. Er erscheint in möglichst entwässertem Zustande als eine bräunliche, feste Masse, von muschligem Bruche, gewöhnlich aber in Gestalt eines dicken Syrups von süssem Geschmack, und ist in Wasser und Weingeist leichtlöslich.

Der Schleimzucker giebt mit Kali - Kupfervitriollösung einen schmutzig gelben Niederschlag. Er reduzirt schneller als der Milchzucker.

Die Lösung des festen Krümelzuckers aus Honig dargestellt, erzeugt einen schmutzig ziegelrothen Niederschlag mit der erwähnten Lösung des Kali- Kupfervitriols.

E. Glycerin.

Erkennung. Eine syrupdicke, gelblich weisse Flüssigkeit, die sich leicht mit Wasser und Weingeist vermischen lässt und einen süsslichen Geschmack besitzt. Mit der Kali- Kupfervitriollösung zeigt sich weder durch längeres Hinstellen noch durchs Kochen ein Niederschlag von Kupferoxydul, so dass sich dieser Körper dadurch wesentlich von allen Zuckerarten unterscheidet. Das Glycerin ist auch nicht der geistigen Gährung fähig.

F. Harnzucker.

Erkennung. Er ist weiss, krystallisirbar, von süssem Geschmack und charakterisirt sich dadurch, dass eine Lösung desselben mit Kochsalz versetzt, in doppelt sechsseitigen Pyramiden krystallisirt.

Quantitative Bestimmung des Zuckers. Der gährungsfähige Zucker lässt sich mit Genauigkeit aus dem Volum der Kohlensäure bestimmen, wenn er der Gährung unterworfen wird. Man giebt zu diesem Behuf eine bestimmte Gewichtsmenge der zuckerhaltigen Flüssigkeit, z. B. den Fruchtsaft, oder die zuckerhaltige Substanz in etwas Wasser gelöst, in eine graduirte mit Quecksilber gefüllte Röhre, fügt etwas mit Wasser zuvor gehörig ausgewaschene, frische Bierhefe hinzu und überlässt das Ganze bei mittlerer Temperatur sich selbst. Es tritt sehr rasch die Gährung ein, die nach 24 Stunden bei so kleinen Quantitäten in der Regel vollständig beendigt ist, so dass die Flüssigkeit klar geworden und das Kohlensäurevolum in der Röhre gemessen werden kann. Man hat dabei die Correction des Barometer- und Thermometerstandes und die Tension der Dämpfe nicht zu übersehen.

Nachdem man so das Volum der Kohlensäure bestimmt hat, berechnet man daraus die Quantität des Zuckers, aus dem es hervorging, so wie die Quantität des Weingeistes, welche neben der Kohlensäure erzeugt wurde, wenn einem sonst daran gelegen ist. Es ist erwiesen, dass nur Traubenzucker die Zersetzung erleidet, welche wir mit dem Namen geistige, der weinige Gährung bezeichnen. Jede andere Zuckerart, z. B. der Rohrzucker, geht daher vorher in Traubenzucker über, und wenn man die der Prüfung unterworfene Zuckerart schon kennt, so

hat man deren Gewicht aus dem Kohlensäurevolum nach folgenden Datis zu berechnen.

90 Gran Traubenzucker zerfallen bei der Gährung in 44 Gran Kohlensäure und 46 Gran Weingeist. 44 Gran Kohlensäure treten aber gasförmig auf, während der Weingeist in der gegohrnen Flüssigkeit bleibt, und bilden bei + 10° R. und 28″ Barometerhöhe 81, 07 rheinländische Duodecimalzoll Kohlensäuregas.

81, 07 Kub. Z. Kohlensäure zeigen also 90 Gran Traubenzucker, aus dem sie hervorgingen, so wie 46 Gran Weingeist, der gleichzeitig mit aus dem Zucker gebildet wurde, an. Wenn man nun bei solchen Bestimmungen, wie es der Fall ist, mit kleinern Quantitäten experimentirt, so hat man die gegebenen Facta nur zu berücksichtigen und durch einfache Proportionsexempel die gesuchten Quantitäten des Zuckers oder Weingeistes zu bestimmen.

Dieselbe Volummenge von Kohlensäure, also 81, 07 Rheinl. D. D. Kub. Zoll, welche 90 Gran Traubenzucker anzeigt, würde nur 85, 5 Gran Rohrzucker entsprechen, wenn solcher vorhanden, oder 81 Gr. Milchzucker. Die Alkoholmenge, welche gebildet wird, bleibt sich immer gleich, weil, wie bereits erwähnt worden ist, jede gährungsfähige Zuckerart zuvor in Traubenzucker übergeht.

2. Gummi, Pflanzenschleim und Diastase.

Erkennung. Das Gummi ist eine farb- und geruchlose, fade schmeckende, unkrystallisirbare Masse, von Glasglanz, leichtlöslich in Wasser, dasselbe schleimig verdickend, unlöslich in Alkohol.

Die wässrige Lösung wird durch Alkohol, Bleiessig und salpetersaures Quecksilberoxydul gefällt. Das durch Alkohol erhaltene Präcipitat ist unverändertes Gummi; durch die andern Körper werden Verbindungen des Gummi mit den respectiven Metalloxyden erhalten. Die Lösungen von Borax und schwefelsaurem Eisenoxyd coaguliren die Gummilösung. Gallustinctur bewirkt keine Fällung und Jodlösung keine Bläuung.

Der Pflanzenschleim (Bassorin, Traganthin etc.) löst sich nicht in Wasser wie das Gummi, sondern quillt nur in demselben zu einer mehr oder weniger dicken, schleimigen Masse an, die häufig das Ansehn einer Gallerte hat, bei anhaltendem Kochen aber in Gummi übergeht.

Die Gummiauflösung bewirkt keine Abscheidung von Kupferoxydul, wenn sie mit Kali und verdünnter schwefelsaurer Kupferoxydlösung vermischt wird, wie solches der Zucker thut. Es entsteht nur ein blauer Niederschlag, der in alkalischem Wasser unlöslich, löslich aber in reinem Wasser ist, und selbst gekocht werden kann, ohne seine Farbe zu verändern. Er ist eine Verbindung von Gummi mit Kupferoxyd. Dextrin verhält sich in vielfacher Hinsicht wie Gummi; seine Lösung wird nicht von Jod und Gallustinctur affizirt, aber auch nicht von Bleiessig, Kalk- und Barytwasser und nicht von Metallsalzen. Aus seiner Lösung wird es in Gestalt eines Schleims durch Alkohol geschieden.

Wird eine Dextrinlösung mit Kali- und Kupfervitriollösung versetzt,

so entsteht bei gewöhnlicher Temperatur nur eine blaue Flüssigkeit, aus der sich, wenn das Dextrin durch Malz bereitet worden war, erst nach einigen Stunden Kupferoxydul abscheidet. Beim Kochen erfolgt die Absonderung sogleich mit einer rein carminrothen Farbe. Diese Erscheinung ist einem Gehalte von Traubenzucker beizumessen, denn reines, durch Schwefelsäure aus Amylon bereitetes und durch Alkohol gefälltes Dextrin verhält sich wie Gummi.

3. Amylon.

Erkennung. Es ist in kaltem Wasser, in Weingeist und in Aether unauflöslich und bildet mit heissem Wasser einen Kleister, der durch Jodtinctur blau gefärbt wird. Unter dem Miscroscop erscheint es als ein Aggregat von kleinen runden, elliptischen, auch irregulären, glatten, glänzenden Körnchen, die je nach ihrer Abstammung, eine verschiedene Grösse besitzen. Die Körner des Kartoffelamylons sind am grössten, die des Waizenamylons kleiner, am kleinsten die der Hirse. Bringt man mit Wasser befeuchtete Amylonarten unter einer Glocke mit Joddämpfen zusammen, so färben sich nach Gobley die des Waizens violett, die der Kartoffeln blaugrau, die des Sago grauviollett; das Arrowroot bekömmt die Farbe des hellen Milchkaffees, das Tapioka färbt sich gelb.

Gegen Kupfervitriol und Kali verhält sich d Amy lon wie Gummi.

4. Inulin.

Erkennung. Das Inulin ist ein geruch- und geschmackloses Pulver, das mit heissem Wasser keinen Kleister bildet, sondern sich darin auflöst, und beim Erkalten wieder daraus abscheidet. Von Jodtinctur wird es vorübergehend braun gefärbt.

5. Harze, aetherische Oele, fette Oele und Fette.

Erkennung. Diese Körper zeichnen sich im Allgemeinen durch ihre Löslichkeit in Alkohol und Aether und ihre Unlöslichkeit in Wasser aus. Aus ihren alkoholischen Lösungen werden sie daher durch Wasser abgeschieden. Wenn auch die ätherischen Oele nicht absolut unlöslich in Wasser sind, so ist ihre Löslichkeit dennoch eine nur geringe und sie lassen sich daher durch Destillation und schon durchs Vermischen mit Wasser von vielen andern Körpern trennen. Die Löslichkeit der verschiedenen Harze in Alkohol und Aether weicht sehr von einander ab und bedarf noch genauerer Bestimmungen.

Die Fette und fetten Oele sind in Wasser gänzlich unlöslich; einige sind in kaltem Alkohol löslich wie z. B. das Ricinusöl; von heissem absoluten Alkohol werden sie gelöst, nach dem Erkalten jedoch grösstentheils wieder abgeschieden. In Aether sind sie löslich, daher man sich desselben auch bedient, um sie von andern Körpern zu sondern.

6. Casein, Albumin, Fibrin, Colla, Mucus, Ptyalin und Harnstoff.

Die Haupteigenschaften dieser Körper sind im 2. B. S. 161—164 angeführt. Ihre Nachweisung und Abscheidung kann wenigstens für jetzt nicht Zweck dieses Lehrbuchs sein. Berzelius im 4. Bde. seines Lehrbuchs, und Fr. Simon in seinem Handbuche der medicinisch-analytischen Chemie, geben hierüber ausführlichere Auskunft und sind deshalb einzusehen, so wie verschiedene Abhandlungen anderer Chemiker in den Journalen von Liebig und Erdmann.