



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.

COLUMBIA LIBRARIES OFFSITE



CU50506102

44 W78

Anleitung zu qualita

Wittstein.
nemisch-analytischen

544
W78



THE LIBRARIES
COLUMBIA UNIVERSITY

GENERAL LIBRARY

Anleitung

zu

qualitativen chemisch-analytischen

Untersuchungen.

Anleitung

zu

**qualitativen chemisch - analytischen
Untersuchungen.**

Mit

**Zugrundelegung des ausführlichen Handbuches
der analytischen Chemie von H. Rose**

für Anfänger bearbeitet

von

Dr. G. C. Wittstein.

MÜNCHEN, 1851.

Joh. Palm's Hofbuchhandlung.

M. B. 1955-30

Vorwort.

Das Handbuch der analytischen Chemie von H. Rose ist ein so ausgezeichnetes Werk, dass ich dasselbe meinen Zuhörern, welche sich in der Analyse practisch ausbilden wollen, unbedenklich empfehlen würde, wenn es nicht für den ersten Unterricht zu umfangreich und für die Mehrzahl derselben zu kostspielig wäre. Diese beiden Gründe bewogen mich, die nachfolgenden Blätter auszuarbeiten; ihr Inhalt macht auf kein schriftstellerisches Verdienst von meiner Seite Anspruch, denn meine Theorie und da eingestreueten geringen Erfahrungen

S. 11. 1. Aufl. nur 20
APR 28 1899

267048

Digitized by Google

können gegen das, was ich dem genannten Werke des grossen Meisters in der Analyse entnommen habe, kaum in Anschlag gebracht werden.

München, im Juli 1851.

Wittstein.

Inhaltsverzeichnis.

| | Seite. |
|--|--------|
| Erster Abschnitt. Von den Reagentien. | 1 |
| Zweiter Abschnitt. Von den Apparaten. | 17 |
| Dritter Abschnitt. Allgemeine Regeln bei qualitativen chemischen Analysen. Unterscheidung der unorganischen Substanzen von den organischen, und Abscheidung der letztern von den erstern | 19 |
| Vierter Abschnitt. Anleitung zu Löthrohruntersuchungen . | 24 |
| Fünfter Abschnitt. Anleitung zur qualitativen Untersuchung von Verbindungen, welche in Wasser löslich sind und nur aus einer Base verbunden mit einer Säure, oder aus einem Metalle verbunden mit einem nicht metallischen Körper bestehen | 56 |
| Sechster Abschnitt. Anleitung zur qualitativen Untersuchung von Verbindungen, die im Wasser ganz unlöslich oder wenigstens sehr schwer auflöslich sind, hingegen in Säuren sich auflösen lassen, und die nur aus einer Base verbunden mit einer Säure, oder aus einem Metalle verbunden mit einem nicht metallischen Körper bestehen | 73 |
| Siebenter Abschnitt. Anleitung zur qualitativen Untersuchung von Verbindungen, die im Wasser und in Säuren ganz unlöslich oder wenigstens sehr schwer auflöslich sind, und die nur aus einer Base verbunden mit einem nicht metallischen Körper bestehen | 82 |
| Achter Abschnitt. Anleitung zur qualitativen Untersuchung von zusammengesetzten Verbindungen, die in Wasser leicht löslich sind | 84 |

| | |
|--|-----|
| Neunter Abschnitt. Anleitung zur qualitativen Untersuchung von zusammengesetzten Verbindungen, die sich in Wasser entweder nur theilweise oder gar nicht auflösen lassen, hingegen in Säuren löslich sind | 98 |
| Zehnter Abschnitt. Anleitung zur qualitativen Untersuchung der metallischen Legirungen | 104 |
| Elfter Abschnitt. Anleitung zur qualitativen Untersuchung von zusammengesetzten Verbindungen, die in Wasser und in Säuren entweder ganz oder doch grösstentheils unlöslich sind | 107 |
| Zwölfter Abschnitt. Anleitung zur Auffindung von Substanzen, in denen alle bekannten unorganischen Bestandtheile enthalten seyn können | 109 |
| Anleitung zur qualitativen Untersuchung von einigen häufiger vorkommenden Verbindungen, die nur gewisse Bestandtheile enthalten, und deren Untersuchung man sich durch einen besondern Gang erleichtern kann | 139 |
| Dreizehnter Abschnitt. Anleitung zur qualitativen Untersuchung der kieselsauren Verbindungen | 139 |
| Vierzehnter Abschnitt. Anleitung zur qualitativen Untersuchung der Ackererden | 150 |
| Fünfzehnter Abschnitt. Anleitung zur qualitativen Untersuchung der Mineralwässer | 156 |

Erster Abschnitt.

Von den Reagentien.

Aether. Er dient als Auflösungs- oder Fällungsmittel, speciell zur Aufnahme des mittelst Chlorwasser aus Bromverbindungen abgeschiedenen Broms.

Alkohol dient ebenfalls als Auflösungs- oder Fällungsmittel, speciell zur Fällung des schwefelsauren Kalks, zur Nachweisung der Borsäure, u. s. w.

Ammoniak gebraucht man besonders zur Sättigung saurer Flüssigkeiten, zu welchem Zwecke es dem Kali oder Natron vorzuziehen ist. Ferner dient es dazu, um die Auflösungen der Salze der Alkalien, des Baryts, Kalks und Strontians im Wasser von den Auflösungen der Magnesia, Alaunerde und der andern Erden zu unterscheiden, da diese durch Ammoniak gefällt werden, jene aber nicht; auch zur Entdeckung des Kupferoxyds, Nickeloxyds, zur Auflösung des Chlorsilbers und zur Unterscheidung desselben vom Quecksilberchlorür und vom Chlorblei, endlich zur Fällung einer grossen Menge von Oxyden. Ueberhaupt gehört es zu den unentbehrlichsten Reagentien.

Ammoniumchlorid (Salmiak) wird trocken mit Vortheil angewandt, um gewisse metallische Säuren, deren Metalle mit Chlor leicht flüchtige Verbindungen bilden, zu verflüchtigen, wie z. B. die Oxyde des Zinns, Antimons, Arsens. — Im aufgelösten Zustande dient es, um die Auflösungen gewisser Basen, wie Magnesia, Manganoxydul, Zinkoxyd,

Nickeloxyd, Kobaltoxyd u. s. w. durch Ammoniak, oder durch Auflösungen kohlen-saurer fixer Alkalien unfällbar zu machen, und sie dadurch von andern Basen zu trennen. Auch gebraucht man die Auflösung zuweilen zur Fällung der Alaunerde aus ihrer Auflösung in Kali, sowie zur Fällung des Platins, Iridiums u. s. w.

Ammoniumsulphid dient zur Fällung der Metalloxyde aus neutralen oder alkalischen Auflösungen. Sauren Flüssigkeiten darf es nie zugesetzt werden, weil es dadurch zersetzt und Schwefel ausgeschieden wird. Erden, z. B. die Alaunerde, werden davon gerade so niedergeschlagen wie von reinem Ammoniak. Siehe auch Schwefelwasserstoff.

Antimonsaures Kali im aufgelösten Zustande, kann angewandt werden, um das Natron in den neutralen Auflösungen seiner Salze, welche jedoch nur noch andere Alkalien enthalten dürfen, zu erkennen.

Baryt wird theils in festem Zustande, theils als Barytwasser, letzteres besonders zur Fällung einiger Basen, namentlich der Magnesia, zumal bei quantitativen Analysen angewendet.

Baryumchlorid im aufgelösten Zustande dient nicht nur zur Entdeckung der Schwefelsäure und der Auflösungen schwefelsaurer Salze, sondern auch zur Fällung sehr vieler Säuren, welche mit dem Baryt im Wasser unlösliche Verbindungen geben.

Bernsteinsaures Ammoniak im aufgelösten neutralen Zustande dient in einigen Fällen zur Trennung des Eisenoxyds vom Manganoxydul.

Bleisuperoxyd, braunes, dient in Verbindung mit Salpetersäure zur Entdeckung des Mangans auf nassem Wege.

Borsaures Natron (Borax) dient im trocknen Zustande zu Löthrohruntersuchungen. Er löst beim Schmelzen fast alle Substanzen, viele Metalle mit eigenthümlicher Farbe auf.

Zweckmässig wird er möglichst entwässert, als sogenannter gebrannter Borax, vorrätig gehalten.

Calciumchlorid im aufgelösten Zustande, wird nur selten, z. B. zur Fällung der Phosphorsäure, der arsenigen Säure, der Arsensäure und mehrerer organischen Säuren z. B. der Oxalsäure gebraucht; in den meisten Fällen kann es durch eine Auflösung von Baryumchlorid ersetzt werden.

Calciumfluorid (Flussspath) im gepulverten Zustande dient es zur Entdeckung des schwefelsauren Kalks, mit dem es zu einer Perle zusammenschmilzt, welche beim Erkalten emailartig wird. Doch theilen diese Eigenschaft des schwefelsauren Kalks auch der schwefelsaure Baryt und der schwefelsaure Strontian.

Chlor, als Chlorwasser, dient zur Entdeckung des Broms, des Jods, auch zum Oxydiren mehrerer Substanzen. — In manchen Fällen kann es durch Chlorkalk ersetzt werden.

Chlorwasserstoffsäure ist von allen Säuren, die bei chemischen Untersuchungen angewandt werden, die unentbehrlichste. Sie dient nicht allein zur Entdeckung des Silberoxyds, Quecksilberoxyduls und Bleioxyds, sondern vorzüglich zur Auflösung der meisten oxydirten Substanzen, welche in Wasser unlöslich sind. Auch gebraucht man sie meistens zum Ansäuern neutraler oder alkalischer Auflösungen; ferner zur Entdeckung der Kohlensäure, von Spuren Ammoniaks; von Superoxyden und einigen Säuren, bei denen ein Theil des Sauerstoffs keine grosse Verwandtschaft zum Radical hat, indem dadurch Chlor frei wird.

Die Chlorwasserstoffsäure löst nur die Metalle auf, welche mit Hilfe einer Säure das Wasser, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, zersetzen, wie Zink, Zinn, Eisen etc. Ebenso löst sie die Schwefelverbindungen dieser Metalle unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas auf. Phosphormetalle sind in ihr unauflöslich; ebenso die Verbindungen der Schwefelsäure und Selensäure mit Baryt, Strontian, Kalk; Chlor-, Jod-, Brom-

und Cyansilber; manche Oxyde nach dem Glühen, z. B. Zinn-
oxyd, Titansäure, Chromoxyd. Mehrere Kieserverbindungen zer-
setzen sich durch Digestion mit starker Chlorwasserstoffsäure, wo-
bei die Kieselsäure pulverig oder gallertartig ausgeschieden wird.

Chromsaures Kali, neutrales (gelbes), gebraucht man
im aufgelösten Zustande zur Fällung einiger Metalloxyde,
z. B. des Bleioxyds.

Chromsaurer Strontian im aufgelösten Zustande
dient zur Unterscheidung des Baryts vom Strontian.

Curcumapapier dient zur Entdeckung der Alkalien,
sowie der Borsäure im freien Zustande.

Eisen in Form eines blanken Stabes oder einer Mes-
serklinge, zur Fällung kleiner Mengen Kupfer aus Auflösungen.

Eisenchlorid in aufgelöstem Zustande, dient zur
Entdeckung einiger organischer Säuren, namentlich der Bern-
steinsäure; Benzölsäure, Essigsäure, Ameisensäure und Schwe-
felcyanwasserstoffsäure; ferner gemeinschaftlich mit einer Eisen-
oxydulauflösung zur Auffindung der Cyanwasserstoffsäure.

Essigsäure dient zur Erkennung kleiner Mengen von
Ammoniak, womit sie weisse Nebel erzeugt, und gibt ein
sichereres Resultat als die Chlorwasserstoffsäure, auch benützt
man sie zuweilen zur Auflösung von oxydirten Substanzen, wenn
man Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure vermeiden will.

Essigsaurer Baryt im aufgelösten Zustande wird be-
sonders nur zur Trennung der Alkalien von der Magnesia
angewandt.

Essigsaurer Bleioxyd im aufgelösten Zustande, dient
in einigen Fällen zur Entdeckung der Phosphorsäure und
anderer Säuren, sowie auch zur Auffindung der kleinsten Mengen
von Schwefelwasserstoff. Zu letzterm Zwecke hält man sich
zweckmässig Papierstreifchen, welche mit einer Auflösung des
Salzes getränkt sind, vorrätzig. — Zuweilen wird statt des

neutralen, das basisch-essigsäure Bleioxyd (Bleinessig) angewandt. Es zeigt z. B. im destillirten Wasser einen Gehalt von freier Kohlensäure durch eine Trübung an.

Essigsäures Silberoxyd wird sehr selten gebraucht. Es kann fast immer durch das salpetersäure Silberoxyd ersetzt werden.

Fernambukpapier dient nur zur Unterscheidung der Fluorwasserstoffsäure von den meisten übrigen Säuren, indem es von jener gelb gefärbt wird. Phosphorsäure und Oxalsäure verhalten sich aber gegen Fernambukpapier ähnlich wie die Fluorwasserstoffsäure.

Galläpfeltinctur kann in manchen Fällen dazu dienen, kleine Mengen von Eisenoxyd in Auflösungen zu entdecken, z. B. um zu erfahren, ob Eisenoxydsalze frei vom Oxyd sind. Auch benutzt man sie zur Erkennung der Titansäure und einiger andern, selteneren Metallsäuren.

Gold. Das Blattgold dient zur Entdeckung der Salpetersäure, salpetrigen Säure, des Chlors und der Chlorwasserstoffsäure, lässt sich aber leicht durch andere Reagentien ersetzen.

Goldchlorid im aufgelösten Zustande dient zur Erkennung des Eisenoxyduls, Zinnoxiduls und Zinnchlorürs, der antimonigen Säure, arsenigen Säure, schwefligen Säure, unterphosphorigen Säure, phosphorigen Säure und anderer unvollkommenen Säuren, welche aus derselben metallisches Gold abscheiden.

Indigo. Die mit viel Wasser verdünnte Auflösung des Indigo in rauchender Schwefelsäure dient zur Entdeckung der Salpetersäure.

Kalilauge gebraucht man, um das Ammoniak in seinen Verbindungen zu entdecken; ferner, um die Auflösungen der Alaunerde, des Zinkoxyds, Bleioxyds und einiger andern Erden und Metalloxyde von den Auflösungen anderer Basen, die

durch Kali gefällt und durch einen Ueberschuss desselben nicht wieder aufgelöst werden, zu trennen und zu unterscheiden.

Kaliumcyanid, (wie man es durch Schmelzen von Kaliumeisencyanür mit kohlen-saurem Kali erhält, in welchem Zustande es etwas cyansaures Kali enthält) im festen Zustande wird zu Reductionen, namentlich des Arsens gebraucht.

Kaliumeisencyanür (gelbes Blutlaugensalz) im aufgelösten Zustande dient zur Entdeckung vieler Metalloxyde, besonders des Eisenoxyds und des Kupferoxyds. Die Flüssigkeiten, denen es zugesetzt wird, dürfen nicht alkalisch, sondern müssen neutral oder schwach sauer reagiren.

Kaliumeisencyanid (rothes Blutlaugensalz) in aufgelöstem Zustande dient besonders zur Auffindung des Eisenoxyduls, wenn zugleich auch Eisenoxyd in einer Auflösung zugegen ist. Es kann auch zur Entdeckung vieler andern Metalloxyde dienen, doch muss man hier dieselben Vorsichtsmaassregeln, wie beim vorigen Reagens, beobachten.

Kaliumjodid im aufgelösten Zustande, wird als Reagens für solche Metalloxyde angewandt, in deren Auflösungen es eine characteristisch gefärbte Fällung bewirkt.

Kaliumschwefelcyanid im aufgelösten Zustande, zeigt die kleinsten Spuren von Eisenoxyd an.

Kalkwasser kann zur Fällung der arsenigen Säure, der Kohlensäure, oft auch zur Fällung der Auflösungen phosphorsaurer Salze und besonders zur Unterscheidung der nicht flüchtigen organischen Säuren angewandt werden.

Kieselfluorwasserstoffsäure dient zur Unterscheidung des Baryts vom Strontian und Kalk; bisweilen auch zur Erkennung des Kalis.

Kieselsaures Kali (Wasserglas) im aufgelösten Zustande, benutzt man zur Entdeckung der Phosphorsäure in der

phosphorsauren Alaunerde; doch eignet sich dazu noch besser das molybdänsaure Ammoniak.

Königswasser, eine Mischung von einem Theil Salpetersäure und zwei bis drei Theilen Chlorwasserstoffsäure, wird zuweilen statt der Salpetersäure als Lösungs- oder Oxydationsmittel angewandt. Es löst alle Substanzen, welche in Salpetersäure löslich sind, auf; von den in letzterer Säure unlöslichen löst es das Gold, Platin und mehrere andere edle Metalle; ferner, besonders wenn die Chlorwasserstoffsäure darin vorwaltet, die Oxyde des Antimons, Zinns etc., sowie die Salze derselben. Die übrigen oxydirten Verbindungen, welche in Chlorwasserstoffsäure und in Salpetersäure unlöslich sind, sind es auch im Königswasser.

Kohlensaures Ammoniak im aufgelösten Zustande, kann meistens wie die Auflösungen der fixen kohlensauren Alkalien angewandt werden. In mehreren Fällen jedoch, z. B. zur Scheidung der Erden von den Alkalien, zur Auflösung der Beryllerde und anderer Basen, wird das kohlensaure Ammoniak theils vorgezogen, theils auch allein angewandt.

Kohlensaurer Baryt dient zur Fällung schwach basischer Oxyde und zur Trennung derselben von stark basischen.

Kohlensaures Kali im trocknen Zustande gebraucht man zur Zersetzung der Verbindungen der Kieselsäure und überhaupt solcher Substanzen, die der Einwirkung der Säuren widerstehen; auch, um Säuren von in Wasser unlöslichen Erden und Metalloxyden zu trennen. — Durch die Auflösung des kohlensauren Kalis werden viele Metalloxyde und alle Erden aus den Auflösungen ihrer Salze gefällt und dadurch zugleich von den Auflösungen der Alkalien unterschieden. — Das zweifach-kohlensaure Kali im aufgelösten Zustande dient vorzüglich zur Unterscheidung der Magnesia von der Alaunerde, Baryt, Strontian, Kalk etc.

Kohlensaurer Kalk hat denselben Zweck wie der

kohlensaure Baryt; doch zieht man letztern vor, weil der Baryt leichter und vollständiger wieder abzuschneiden ist wie der Kalk.

Kohlensaures Natron (Soda) im entwässerten Zustande dient zur Reduction der freien und gebundenen Metalloxyde zu Metall vor dem Löthrohre auf Kohle; ferner zum Zusammenglühen mit Oxyden, um zu sehen, ob sie mit demselben zusammenschmelzen oder nicht, wodurch sich die verschiedenen Oxyde von einander unterscheiden. Uebrigens kann es im trocknen und aufgelösten Zustande auch ebenso wie das kohlensaure Kali angewendet werden; und dasselbe gilt von dem zweifach-kohlensaurem Natron.

Kupfer gebraucht man als Blech zur Erkennung der Oxyde des Quecksilbers, als Feilspäne zur Entdeckung der Salpetersäure.

Kupferoxyd wird nur zur Entdeckung des Chlors, Broms und Jods vor dem Löthrohre angewandt.

Lackmuspapier als Reagens auf freie Säure. Geröthetes Lackmuspapier zeigt freie Alkalien an.

Mangansuperoxyd dient zur Entdeckung der Chlorsäure und der meisten Chlormetalle.

Molybdänsaures Ammoniak ist ein ausgezeichnetes Reagens zur Entdeckung der kleinsten Spuren von Phosphorsäure.

Oxalsäure dient vorzüglich zur Entdeckung des Kalks in seinen in Wasser auflöselichen Salzen, aber auch zur Fällung mehrerer Metalloxyde. — Statt derselben lässt sich fast in allen Fällen eine Auflösung des zweifach-oxalsauren Kalis (Sauerkleesalzes) anwenden. — Oxalsaures Ammoniak benutzt man, statt des oxalsauren Kalis, in den Fällen, wo die Gegenwart des Kalis vermieden werden muss.

Phosphorige Säure, in dem Zustande wie man sie, mit Phosphorsäure verbunden, durch Zerfließen des Phosphors

in feuchter Luft erhält, ist in manchen Fällen ein vortreffliches Reductionsmittel.

Phosphorsaures Natron im aufgelösten Zustande dient besonders zur Erkennung der Magnesia und zur Unterscheidung derselben in sauren Auflösungen von den Alkalien, sowie zur Fällung der Erden und vieler Metalloxyde.

Phosphorsaures Natron-Ammoniak (Phosphorsalz) im krystallisirten Zustande, ist ein ausgezeichnetes Reagens vor dem Löthrohre; es verliert beim Erhitzen das Ammoniak und das Wasser und löst dann durch seinen Gehalt an freier Phosphorsäure beim Schmelzen fast alle Substanzen, viele Metalle mit eigenthümlicher Farbe auf.

Platinchlorid benutzt man in seiner concentrirten wässrigen Lösung zur Auffindung des Kalis und des Ammoniaks, doch lässt es sich bei qualitativen Untersuchungen recht gut durch andere Reagentien ersetzen.

Quecksilberchlorid. Die Auflösung desselben kann vorzüglich zur Erkennung der phosphorigen Säure oder der Salze derselben dienen, wenn diese mit Phosphorsäure oder phosphorsauren Salzen gemischt vorkommen; ferner zur Auffindung von solchen Stoffen, die das Quecksilberchlorid zu Chlorür oder Metall reduciren. Sehr charakteristisch verhält sich die Auflösung des Quecksilberchlorids gegen Phosphorwasserstoffgas und Arsenwasserstoffgas.

Quecksilbercyanid im aufgelösten Zustande wendet man nur zur Entdeckung des Palladiums an.

Salpetersäure gebraucht man in einigen Fällen, um oxydirte Substanzen, die in Wasser unlöslich sind, aufzulösen, und zwar wenn die Auflösung von Chlorwasserstoffsäure aus andern Gründen vermieden werden muss. Obgleich aber die Salpetersäure mit fast allen Basen auflösbare Verbindungen bildet, so ist sie doch keineswegs als Auflösungsmittel oxydirter Stoffe der Chlorwasserstoffsäure vorzuziehen. Denn diese

Säure löst nicht nur im Ganzen besser auf als die Salpetersäure, und der Ueberschuss von letzterer ist schwieriger durch Erhitzen von feuerbeständigen Substanzen zu verjagen, als der der Chlorwasserstoffsäure; sondern ganz vorzüglich unangenehm ist der Umstand, dass beim Verjagen des salpetersauren Ammoniak (welches sich in grosser Menge bildet, wenn ein Oxyd in Salpetersäure aufgelöst und die Auflösung später mit Ammoniak übersättigt worden ist) leicht Explosionen entstehen können, wenn zugleich organische Substanzen dabei vorhanden waren. Bisweilen nimmt man auch Salpetersäure statt der Chlorwasserstoffsäure, um neutrale oder alkalische Auflösungen sauer zu machen, doch ist diess nur selten nöthig. Vorzüglich aber wird die Salpetersäure gebraucht, um Metalle und Metalllegirungen aufzulösen, weil die meisten Metalle sich nur in dieser Säure auflösen lassen. Ferner dient sie dazu, um Schwefelmetalle zu oxydiren, und um in Auflösungen eine niedrigere Oxydationsstufe in eine höhere zu verwandeln, wie z. B. Eisenoxydul in Eisenoxyd. Gewöhnlich wird die Salpetersäure vom 1,2 spec. Gew. angewandt; nur in einigen Fällen, besonders zur Oxydation der Schwefelmetalle, gebraucht man rauchende Salpetersäure.

Die Salpetersäure löst, besonders in der Wärme, fast alle Metalle unter Entwicklung von Stickstoffoxyd, bisweilen auch von Stickstoffoxydul oder salpetriger Säure auf, nur Gold, Platin und einige andere Metalle sind darin unlöslich. Sie löst ferner fast alle Oxyde, mit Ausnahme von Zinnoxid, Antimonoxyd, telluriger Säure und einigen anderen, die vorher geglühet worden sind, sowie auch die salzartigen, in Wasser nicht löslichen Verbindungen der Oxyde. Einfache nicht metallische Stoffe werden durch Salpetersäure, leichter durch rauchende als durch verdünnte, oxydirt, wie Schwefel, Selen etc. Auch die Verbindungen derselben mit Metallen werden durch Salpetersäure aufgelöst, doch fast immer das Metall früher als der mit demselben verbundene Stoff.

Unlöslich in Salpetersäure sind ausser den eben erwähn-

ten Metallen und Oxyden, Chlor-, Brom-, Jod- und Cyan-Silber, jod- und bromsaures Silberoxyd, die Verbindungen der Schwefelsäure und Selensäure mit Baryt, Strontian, Kalk und Bleioxyd. Die kieselsauren Salze verhalten sich gegen Salpetersäure ähnlich wie gegen Chlorwasserstoffsäure.

Salpetersaurer Baryt dient, statt des Baryumchlorids, in denjenigen Fällen, wo man Ursache hat, die Chlorwasserstoffsäure zu vermeiden.

Salpetersaures Bleioxyd hat dieselbe Anwendung wie das essigsaurer Bleioxyd.

Salpetersaures Kali im festen Zustande gebraucht man zur Entdeckung der Kohle und kohlehaltiger Körper, sowie zur Oxydation vieler Metalle und anderer Substanzen.

Salpetersaures Kobaltoxyd im aufgelösten Zustande dient vorzüglich zur Auffindung der Magnesia, Alaunerde und des Zinkoxyds vor dem Löthrohre; seltener des Zinnoxyds, der Titansäure und einiger andern Oxyde.

Salpetersaures Palladiumoxydul dient zur Entdeckung und Abscheidung des Jods bei Gegenwart von Chlor und Brom.

Salpetersaures Quecksilberoxydul im aufgelösten Zustande giebt mit fast allen Säuren sehr schwerlösliche oder unlösliche Niederschläge; dient auch zur Entdeckung kleiner Mengen von Ammoniak.

Salpetersaures Silberoxyd im aufgelösten Zustande dient vorzüglich zur Entdeckung der Chlorwasserstoffsäure und der Auflösungen der Chlormetalle; man gebraucht es auch, um viele Säuren aufzufinden, welche mit dem Silberoxyde in Wasser unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen geben, wie Bromsäure, Jodsäure, Phosphorsäure, Borsäure, arsenige Säure, Arsensäure, Bromwasserstoffsäure sowie die Auflösungen der Brommetalle, Jodwasserstoffsäure und die Auflö-

sungen der Jodmetalle, Cyanwasserstoffsäure und die Auflösungen der Cyanmetalle, und einige andere Säuren.

Schwefelammonium siehe Ammoniumsulphid.

Schwefelige Säure. Die Auflösung derselben dient besonders, um die selenige Säure, sowie auch die tellurige Säure aus ihren Auflösungen, oder den Auflösungen ihrer Salze zu fällen. Aber auch zur Reduction mehrerer Metalloxyde und zur Verwandlung höherer Oxydationsstufen in niedrigere wird sie angewandt, wie z. B. zur Umwandlung der Arsensäure in arsenige Säure. Zweckmässiger jedoch als die freie schweflige Säure ist die Auflösung eines schwefligsauren Alkalis, welche man kurz vor dem Versuche bereitet.

Schwefelsäure. Die concentrirte Schwefelsäure wird gebraucht, wenn man eine Substanz auf Borsäure und auf flüchtige Säuren untersuchen will; sie dient ferner zur Entdeckung der Oxalsäure, der Ameisensäure und anderer organischen Säuren, sowie auch der Chlorsäure und Bromsäure in den Salzen derselben, zur Entdeckung des Chlors, Broms, Jods und Fluors in den Verbindungen derselben mit Metallen. — Die verdünnte Schwefelsäure dient zur Erkennung und Fällung des Baryts, Strontians, Bleioxyds, auch des Kalks. Statt der verdünnten Schwefelsäure wendet man in einigen Fällen mit Vortheil eine Auflösung von schwefelsaurem Kali und von schwefelsaurem Kalk an.

Die concentrirte Schwefelsäure löst oder zersetzt bei Anwendung von Wärme fast alle Substanzen, die der Einwirkung anderer Säuren widerstehen. Indessen bedient man sich ihrer selten zur Auflösung von in Wasser unlöslichen Substanzen, wenn diese sich in Chlorwasserstoffsäure lösen, weil der Ueberschuss der Säure erst bei einer hohen Temperatur verflüchtigt werden kann, und besonders auch, weil die Verjagung des schwefelsauren Ammoniaks mit Unbequemlichkeiten verknüpft ist.

Unlöslich in Schwefelsäure sind Gold, Platin und einige andere Metalle; ferner manche oxydirte Verbindungen, welche

auch in Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure unlöslich sind. Einige von diesen lösen sich indessen auch in heisser concentrirter Schwefelsäure, werden aber durch Verdünnung mit Wasser aus der Auflösung gefällt.

Schwefelsaures Eisenoxydul dient im frisch aufgelösten Zustande zur Erkennung des Goldes, sowie der Salpetersäure und der salpetrigen Säure. — Mit Zusatz von etwas Eisenchlorid oder Eisenoxydsalz benutzt man die Auflösung zur Auffindung der Cyanwasserstoffsäure, zu welchem Zwecke aber auch eine längere Zeit vor dem Luftzutritte nicht vollständig geschütztaufbewahrte Eisenvitriollösung dienen kann.

Schwefelsaures Kali im aufgelösten Zustande wird statt der verdünnten Schwefelsäure gebraucht, um den Baryt vom Kalk zu unterscheiden, zu welchem Zwecke indessen schwefelsaurer Kalk zweckmässiger ist. Die Auflösung dient ferner zur Fällung und Erkennung der Thorerde, Zirkonerde, Yttererde und des Ceroyduls. — Zweifach-schwefelsaures Kali im festen Zustande wendet man zur Entdeckung der Borsäure in borsaurigen Salzen, des Broms und Jods an.

Schwefelsaurer Kalk. (Gyps.) Im gepulverten Zustande dient er zur Erkennung des Flusspaths, mit welchem er auf Kohle zu einer farblosen, beim Erkalten emailartig werdenden Perle zusammenschmilzt. Doch verhalten sich Fluorstrontium und Fluorbaryum ebenso wie Flusspath. —

Die Auflösung desselben eignet sich zur Erkennung der Oxalsäure und der Traubensäure, sowie auch zur Unterscheidung des Kalks vom Baryt und Strontian.

Schwefelsaures Kupferoxyd im aufgelösten Zustande kann bisweilen zur Entdeckung der arsenigen Säure und Unterscheidung derselben von der Arsensäure benutzt werden.

Schwefelsaure Magnesia. Die Auflösung derselben, mit so viel Salmiaklösung versetzt, dass Ammoniak darin keine Fällung von Magnesia erzeugt, dient, nach Zusatz von Ammoniak, zur Auffindung der Phosphorsäure und Arsensäure.

Schwefelsaures Silberoxyd kann, wie das essigsaure Silberoxyd, fast immer durch salpetersaures Silberoxyd ersetzt werden.

Schwefelwasserstoff, ein höchst wichtiges und untrügliches Reagens, wird bei qualitativen Untersuchungen gewöhnlich in seiner wässerigen Auflösung angewandt; zuweilen indessen, wenn es sich nämlich um vollständige Abscheidung gewisser Metalle aus zusammengesetzten Verbindungen handelt, leitet man das Gas unmittelbar in die zu untersuchende Flüssigkeit. Da einige Metalloxyde aus sauren, andere nur aus alkalischen Auflösungen, die Erden und Alkalien aber gar nicht durch Schwefelwasserstoff, die alkalischen Erden und Alkalien auch nicht durch Ammoniumsulphid gefällt werden, so ist es zweckmässig den systematischen Gang, den man bei qualitativen Untersuchungen zu nehmen hat, auf das Verhalten der verschiedenen Substanzen gegen Schwefelwasserstoff und Ammoniumsulphid zu gründen. Dieses Verhalten ist in Folgendem übersichtlich dargestellt.

Erste Abtheilung.

Metalloxyde, welche aus ihren sauregemachten verdünnten Auflösungen durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle gefällt werden können.

- a) Metalloxyde, die zu gleicher Zeit aus ihren sauregemachten verdünnten Auflösungen durch Schwefelwasserstoff, und aus ihren neutralen und alkalischen Auflösungen durch Ammoniumsulphid als Schwefelmetalle gefällt werden können, und deren Schwefelmetalle in einem Ueberschusse von Ammoniumsulphid unlöslich sind:

Bleioxyd, schwarz.

Cadmiumoxyd, gelb.

Kupferoxydul und Kupferoxyd, schwarz.

Osmiumoxyd, bräunlich gelb.

Palladiumoxydul, schwarz.

Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd, schwarz.

Rhodiumoxyd, braun.

Ruthenoxyd, braun.

Silberoxyd, schwarz.

Wismuthoxyd, schwarz.

- b) Metalloxyde, die aus ihren sauer gemachten verdünnten Auflösungen durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle, wiewohl oft erst nach längerer Zeit gefällt werden, aus neutralen oder alkalischen Auflösungen hingen durch Schwefelwasserstoff, oder durch Ammoniumsulphid nicht vollständig gefällt werden können, weil sich die Schwefelmetalle dieser Oxyde in einem Ueberschusse von Ammoniumsulphid mehr oder weniger leicht auflösen, aus welcher Auflösung sie durch eine verdünnte Säure als Schwefelmetalle wieder gefällt werden können:

Antimonoxyd und Antimonsäure, orangeroth.

Arsenige Säure, gelb.

Arsensäure, gelblichweiss.

Goldoxyd, schwarz.

Iridiumoxyd, braun.

Molybdänoxydul, Molybdänoxyd und Molybdänsäure, braun.

Platinoxydul und Platinoxyd, schwarz.

Selenige Säure, gelb.

Tellurige Säure und Tellursäure, braun.

Vanadinoxyd und Vanadinsäure, braun.

Wolframsäure, hellbraun.

Zinnoxydul, braun.

Zinnoxyd, gelb.

Zu dieser Klasse von Oxyden können die nicht gerechnet werden, in deren Auflösungen durch Schwefelwasserstoff eine Desoxydation und daher ein Absatz von Schwefel bewirkt wird, wie in den Auflösungen des Eisenoxyds, der Chromsäure, Chlorsäure, Bromsäure, Jodsäure und schwefligen Säure.

Zweite Abtheilung.

Metalloxyde, die nicht aus ihren durch starke verdünnte Säuren sauergemachten Auflösungen, sondern nur aus ihren alkalischen Auflösungen durch Ammoniumsulphid als Schwefelmetalle gefällt werden können:

Eisenoxydul und Eisenoxyd, schwarz.

Kobaltoxyd, schwarz.

Manganoxydul, sowie auch die höheren Oxydationsstufen des Mangans, fleischroth.

Nickeloxyd, schwarz.

Uranoxydul, schwarz.

Uranoxyd, dunkelbraun.

Zinkoxyd, weiss.

Aus neutralen Auflösungen werden durch Ammoniumsulphid noch folgende Metalloxyde, aber nicht als Schwefelmetalle, sondern als Oxyde, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, gefällt:

Alaunerde, weiss.

Beryllerde, weiss.

Ceroxydul und Ceroxyd, weiss.

Chromoxyd, grünlich.

Didymoxyd, violettrothlich.

Erbiumoxyd, weiss.

Lanthanoxyd, weiss.

Niobsäure, weiss.

Pelopsäure, weiss.

Tantalsäure, weiss.

Terbiumoxyd, weiss.

Thorerde, weiss.

Titansäure, weiss.

Yttererde, weiss.

Zirkonerde, weiss.

Stärkmehl dient zur Entdeckung des Jods und der Jodmetalle.

Wasser, destillirtes, das wichtigste aller Auflösungsmittel, wird auch in einigen Fällen als Präcipitationsmittel benutzt, z. B. um in salpetersauren Auflösungen das Wismuthoxyd zu erkennen.

Weinsteinsäure. Die concentrirte Lösung dieser Säure dient zur Entdeckung des Kalis und zur Unterscheidung desselben von den übrigen Alkalien; ferner, um manche Oxyde in ihren Auflösungen unfällbar durch Alkalien zu machen, und um in einer solchen Auflösung die Oxyde, welche durch Ammoniumsulfid in Schwefelmetall verwandelt werden, von denen zu trennen, welche sich durch dieses Reagens nicht niederschlagen lassen.

Zink dient zur Fällung mehrerer Metalle aus ihren Auflösungen.

Zinn wird zur Desoxydation höherer Oxydationsstufen zu niedrigeren oder zu Metall angewandt.

Zinnchlorür im aufgelösten Zustande dient zur Entdeckung des Goldes, sowie zur Reduction mancher leicht reducirbarer Metalloxyde, namentlich der Oxyde des Quecksilbers.

Zweiter Abschnitt.

Von den Apparaten.

Bei den meisten qualitativen chemischen Untersuchungen sind nur wenige und sehr einfache Apparate nothwendig, deren Anschaffung keine grosse Kosten verursacht. Mit folgenden reicht man in der Regel vollkommen aus.

1) 12 bis 20 dünne cylindrische, am einen Ende zugeschmolzene Glasröhren von 5 — 6 Zoll Länge und 6 — 8

Linien Weite, welche in einem hölzernen Gestelle in zwei Reihen so aufgestellt werden, dass die eine Reihe hinter der andern um etwa 3 — 4 Zoll höher steht.

- 2) Eine kleine Weingeistlampe von Glas.
- 3) Eine Fuchs'sche Weingeistlampe von Messingblech oder Weissblech.
- 4) Ein Löthrohr.
- 5) Ein Streifen Platinblech.
- 6) Ein Platindraht.
- 7) Ein Platinlöffel oder kleiner Platintiegel.
- 8) Eine kleine Zange von Eisen oder Messing.
- 9) Eine kleine Zange von Messing mit Platinspitzen.
- 10) Eine Magnetsadel.
- 11) Ein kleiner Ofen von feuerfestem Thon, nebst Triangeln von Eisendraht.
- 12) Einige kleine Porcellanschalen.
- 13) Einige kleine Porcellantiegel.
- 14) Ein kleiner Porcellanmörser mit Pistill, oder besser Achatmörser.
- 15) Einige kleine Glaskolben.
- 16) Einige offene Glasröhren.
- 17) Einige Glasstäbe.
- 18) Einige kleine Cylindergläser mit flachem Boden.
- 19) Einige Uhrgläser.
- 20) Eine kleine Woulsche Flasche mit zwei Hälsen, in deren einem eine Trichterröhre, und in deren andern eine zweimal rechtwinklig gebogene Glasröhre eingefügt ist.
- 21) Einige kleine gläserne Trichter.
- 22) Eine Spritzflasche.
- 23) Filtrirpapier.
- 24) Eine Scheere.
- 25) Ein Messer.

Dritter Abschnitt.

Allgemeine Regeln bei qualitativen chemischen Analysen.
Unterscheidung der unorganischen Substanzen von den organischen, und Abscheidung der letzteren von den erstern.

Es kann für einen Anfänger schwierig seyn, zu bestimmen, mit welchen Mengen bei qualitativen Analysen zu arbeiten sey. Selbst wenn überflüssig viel von der zu untersuchenden Substanz vorhanden ist; ist es nicht anzurathen, zu grosse Quantitäten zur Untersuchung anzuwenden, doch kann man sich die Arbeit oft dadurch sehr erleichtern, dass man zur Bestimmung der verschiedenen Bestandtheile verschiedene Quantitäten der Substanz anwendet, was nicht angeht, wenn man von derselben nur wenig hat. In jedem Falle muss man zur Untersuchung nicht mit einem Male die ganze Menge des gegebenen Stoffes gebrauchen, sondern immer einen Theil zur Sicherheit aufbewahren. Diese Vorsicht muss, wenn es irgend möglich ist, auch dann nicht versäumt werden, wenn die Quantität des zu untersuchenden Stoffes sehr gering ist. — Am zweckmässigsten für einen Anfänger ist es, zu einer qualitativen Untersuchung eine Menge von 50 bis 60 Gran anzuwenden: aber diese Menge ist auch für alle Untersuchungen mehr als hinreichend. Für jede einzelne Untersuchung reicht man mit 10 bis 15 Gran vollständig aus. Ist die Substanz im flüssigen Zustande gegeben, so müssen die einzelnen Reactionen stets mit so wenig als möglich davon angestellt werden; es kann sogar erforderlich seyn, dass die Proben der Flüssigkeit vor dem Zusetzen der Reagentien verdünnt werden müssen, was man leicht daran erkennt, wenn die Niederschläge so reichlich ausfallen, dass eine Verdickung der Flüssigkeit eintritt.

Nachdem die in die Sinne fallenden Merkmale (Farbe, Form, Geruch, Geschmack) der zu untersuchenden Substanz ermittelt und notirt sind, muss immer zuerst ein sehr kleiner Theil derselben angewandt werden, um zu sehen, ob in ihr nur unorganische Substanzen, oder auch organische enthalten sind. Man kann diess auf verschiedene Weise finden. Ein Anfänger thut am besten, wenn er zu diesem Ende eine Menge von einigen Messerspitzen voll, wenn die Substanz im gepulverten Zustande vorhanden ist, oder von einigen Schrotkörnern gross, wenn man sie in ganzen Stücken hat (bei Flüssigkeiten verdunstet man einen kleinen Theil derselben zur Trockne), nimmt, diese in eine an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre bringt, und über der Flamme einer Weingeistlampe erhitzt, indem man die Röhre schwach geneigt hält. Die organischen Stoffe werden durch die Einwirkung des Feuers beim nicht vollständigen Zutritte der Luft meistens stark geschwärzt; zugleich bilden sich dann noch meistens die gewöhnlichen Produkte der trocknen Destillation organischer Substanzen, empyreumatisches Oel und empyreumatisches Wasser. Nur in seltenen Fällen finden bei Gegenwart organischer Substanzen diese Erscheinungen nicht statt. Sind dieselben nämlich flüchtiger Natur, so können sie sich bei diesem Verfahren bisweilen vollständig verflüchtigen, ohne auch eine Schwärzung hervorzubringen. Auch, wenn solche flüchtige organische Substanzen mit unorganischen feuerbeständigen gemengt oder verbunden sind, kann diess stattfinden. Häufiger indessen werden durch die Gegenwart der letztern die flüchtigen organischen Substanzen auf eine ähnliche Weise, wie die flüchtigen, durch die Wärme zersetzt. Diess ist z. B. der Fall, wenn solche organische Säuren, die in ihrem freien wasserhaltigen Zustande sich vollständig und unzersetzt verflüchtigen, mit unorganischen fixen Basen verbunden sind.

Wenn indessen organische Substanzen jeglicher Art, flüchtige oder nicht flüchtige, mit einem sehr grossen Ueberschuss einer starken Base erhitzt werden, so kann bei Ge-

genwart von Wasser bisweilen keine Schwärzung erfolgen, weil alle Kohle dann unter Wasserstoffgasentwicklung in Kohlensäure verwandelt wird, welche sich mit der Base verbindet. Diess ist der Fall, wenn der organische Körper mit einem grossen Ueberschuss vom Hydrat eines Alkalis oder einer alkalischen Erde gemengt ist. Ist die organische Substanz stickstoffhaltig, so wird der ganze Stickstoffgehalt hierbei in Ammoniak verwandelt und verflüchtigt; ein in den obern Theil der Glasröhre gehaltener feuchter Streifen von Curcumapapier färbt sich dann braun. Eine Entwicklung von Ammoniak zeigen die meisten stickstoffhaltigen organischen Körper auch schon beim Erhitzen für sich.

Um zu erfahren, ob eine organische Substanz fixe unorganische Bestandtheile enthält, erhitzt man einen kleinen Theil derselben auf Platinblech über der Weingeistlampe, bis sie gänzlich verkohlet ist, und verbrennt dann die Kohle bei stärkerer Hitze vollständig, indem man, mittelst des Löthrohrs, die Flamme auf die Rückseite des Platinbleches, wo die verkohlte Masse liegt, leitet. Da hiebei, wenn leicht reducirebare Metalloxyde in der Substanz zugegen sind, das Platinblech stark verdorben wird, so überzeugt man sich zuvor von der Gegenwart oder Abwesenheit jener durch Behandlung einer Probe der Substanz vor dem Löthrohre auf Kohle, und bedient sich dann im erstern Falle eines sehr kleinen flachen Porcellanschälchens.

Die unorganischen Substanzen erleiden zwar sehr oft durch die Einwirkung der Hitze wesentliche Veränderungen, auch können sie manchmal schwarz und schwärzlich gefärbt werden, entweder weil sie eine unwesentliche Beimischung organischer Substanzen enthalten können, oder auch durch andere Ursachen; wenn man dann aber zur Gegenprobe eine kleine Menge einer organischen Substanz auf diese Weise erhitzt, so werden die Erscheinungen in den meisten Fällen von so auffallend anderer Natur seyn, dass wohl nur selten ein Zweifel über die Anwesenheit oder Abwesenheit organischer

Stoffe nach diesen Versuchen noch übrig bleiben kann. Sollte diess dennoch der Fall seyn, so bringe man in einem kleinen Porcellantiegel etwas Salpeter zum Schmelzen und werfe eine kleine Menge der zu untersuchenden Substanz in das geschmolzene Salz. Bei Anwesenheit von organischen Stoffen erfolgt fast ohne Ausnahme dann eine Verpuffung, was indessen auch bei vielen verbrennlichen unorganischen Substanzen der Fall ist, wie z. B. beim Schwefel, ferner bei den Schwefelmetallen, und bei einigen Metallen und metallähnlichen Körpern im fein getheilten Zustande. Indessen Schwärzung durch die Hitze und Verpuffung durch Salpeter zugleich findet wohl nur bei organischen Substanzen statt.

Durch die Anwesenheit organischer Stoffe, besonders solcher, die in ihrem reinen Zustande sich nicht ohne Zersetzung durch's Erhitzen verflüchtigen lassen, wird das Verhalten vieler unorganischer Stoffe gegen Reagentien mannigfaltig verändert. So z. B. können viele Oxyde aus ihren Auflösungen wegen der Gegenwart organischer Stoffe nicht durch Alkalien gefällt werden, wenn sie auch bei Abwesenheit derselben vollständig fällbar durch Alkalien sind. Eine andere Unannehmlichkeit bei Anwesenheit organischer Stoffe, z. B. Zucker, Gummi u. a., ist die, dass, wenn auch die Reactionen dadurch nicht verhindert werden, doch das Filtriren und Abscheiden der gefällten unorganischen Bestandtheile in einem hohen Grade verhindert wird.

In den meisten Fällen, wo die Bestandtheile einer unorganischen Substanz, die mit organischen Stoffen gemengt oder verbunden ist, gefunden werden sollen, thut man daher am besten, wenn man letztere zerstört. Diess geschieht gewöhnlich am leichtesten durch Verbrennen. Am zweckmässigsten verfährt man hierbei, wenn man kleine Mengen der Substanz in einem kleinen Platintiegel oder einem concaven Platindeckel über der Weingeistlampe erhitzt. Der Tiegel wird hierbei schief gestellt, und der Deckel so auf denselben gelegt, dass er nur ungefähr $\frac{3}{4}$ von der Oberfläche des Tiegels

bedeckt; während des Glühens wird der Zutritt der atmosphärischen Luft dadurch befördert, dass man einen dünnen Streifen von unverzintem Eisenblech um den offenen Rand des Tiegels legt, und mit einem Platindrahte die glühende Substanz von Zeit zu Zeit umrührt. Die Verbrennung geht sehr leicht von statten, wenn die organische Substanz vor der Zerstörung durch die Hitze nicht schmilzt. Ist diess aber der Fall, und ist sie zugleich stickstoffhaltig, so ist die Einäschung sehr schwierig; man thut dann am besten, die bereits verkohlte Masse fein zu reiben, bevor man das Glühen fortsetzt. — Enthält die Substanz Metalloxyde, die durch Kohle leicht zu Metall reducirt werden, so darf die Verbrennung nicht in einem Platintiegel geschehen. Bei grösseren Mengen kann man sich oft eines hessischen Tiegels bedienen, um das Verbrennen im Kohlenfeuer zu bewerkstelligen.

Bei Gegenwart von leicht reducirbaren Metalloxyden oxydirt man oft die organische Substanz durch Digestion mit Salpetersäure, Königswasser oder durch Chlorwasserstoffsäure mit einem Zusatz von chloresurem Kali, wodurch indessen bisweilen andere Materien erzeugt werden, deren Gegenwart nicht minder unangenehm seyn kann. Diess findet nicht statt, wenn man die organische Substanz durch Schmelzen mit Salpeter oxydirt, was daher oft zweckmässiger ist, als das Oxydiren auf nassem Wege; nur muss man dabei mit Vorsicht verfahren, und nicht zu grosse Quantitäten auf einmal verpuffen. Am besten ist es, die Substanz mit gepulvertem Salpeter zu mengen, kleine Quantitäten des Gemenges in einem kleinen Porcellantiegel über der Weingeistlampe zu schmelzen, und nicht früher von der Mengung in den Tiegel zu schütten, als bis alles vorher Hineingeschüttete in demselben vollständig oxydirt worden ist. Es versteht sich, dass man bei der fernern Untersuchung der mit salpetersaurem Kali behandelten Substanz darauf Rücksicht zu nehmen hat, dass man Kali, Kohlensäure sowie mehr oder weniger Salpetersäure oder salpetrige Säure in die zu untersuchende Substanz gebracht hat.

Wenn die zu untersuchende unorganische Substanz in flüssigen oder breiartigen organischen Stoffen aufgelöst oder mit ihnen gemengt ist, so kann man allerdings das Ganze abdampfen, und den trocknen Rückstand auf die soeben beschriebene Weise durch salpetersaures Kali oxydiren. Man thut dann wohl, das Salz gleich zu der flüssigen Masse hinzuzufügen. Aber oft ist es zweckmässiger, die organische Materie in der Auflösung oder in der breiartigen Masse durch Chlorwasserstoffsäure mit einem Zusatze von chlorsaurem Kali zu zerstören.

In vielen Fällen kann man die unorganische Substanz sehr einfach von der organischen durch Auflösungsmittel trennen, welche nur letztere auflösen. Ist die unorganische Substanz z. B. mit fettigen oder harzigen Stoffen gemengt, so bedient man sich mit vielem Vortheil in erstem Falle des Aethers, in letztem des Alkohols, um die organische Substanz von der unorganischen, wenn diese in den Auflösungsmitteln nicht löslich ist, zu trennen. Seltener kann man Auflösungsmittel anwenden, welche nur die unorganischen Stoffe, nicht die organischen auflösen, doch geschieht diess z. B. wenn Quecksilberchlorid mit organischen Stoffen gemengt ist, die in Alkohol und Aether schwer- oder unlöslich sind, in welchem Falle man sich daher dieser Auflösungsmittel bedient.

Vierter Abschnitt.

Anleitung zu Löthrohruntersuchungen.

Bei qualitativen analytischen Untersuchungen, besonders solcher Substanzen, die aus ziemlich vielen Bestandtheilen bestehen, ist die Hülfe des Löthrohres gar nicht zu entbehren, weil man durch dasselbe gewisse Körper, namentlich mehrere Metalloxyde, mit grösserer Leichtigkeit und Sicher-

heit auffinden kann, als es auf nassem Wege möglich ist, besonders, wenn nur geringe Mengen davon vorhanden sind. Es ist jedoch nicht anzurathen, besonders nicht für den Anfänger, die qualitative Untersuchung einer Substanz, zumal wenn sie aus vielen Bestandtheilen zusammengesetzt ist, vermittelst des Löthrohrs allein zu bewerkstelligen. Bei solchen, die einfacher zusammengesetzt sind, ist diese Untersuchung zwar wenig trügerisch; es ist aber immer leicht möglich, dass bei der alleinigen Untersuchung durch das Löthrohr einige Bestandtheile, selbst Hauptbestandtheile, übersehen werden, weil viele Stoffe keine sehr bemerkbaren Erscheinungen zeigen, wenn sie auf trockenem Wege mit der Löthrohrflamme behandelt werden, während andere so starke Reactionen hervorbringen, dass oft die übrigen nicht bemerkt werden können.

Wer sich indessen mit der Anwendung des Löthrohrs bekannt gemacht hat, unterwirft die meisten, wenn auch nicht alle Substanzen erst einer Prüfung mit diesem Instrumente, und lässt dieser Untersuchung, um keinen Bestandtheil zu übersehen, eine Analyse auf nassem Wege folgen. Häufig auch beschränkt man die Analyse nur auf eine Löthrohruntersuchung, wenn man bei derselben vorzüglich nur die Gegenwart von solchen Substanzen finden will, die sich durch das Löthrohr entdecken lassen. Diess ist sehr häufig der Fall bei Untersuchungen, die nur einen technischen Zweck haben. Im Folgenden soll daher eine Anleitung gegeben werden, wie sich in einer Verbindung durch das Löthrohr die Gegenwart der Bestandtheile auffinden lässt, die durch dasselbe mit Sicherheit erkannt werden können.

Die ersten Versuche, welche zu machen sind, werden mit kleinen Mengen der zu untersuchenden Substanz allein angestellt; nach diesen Versuchen erst löst man die Substanzen in den Flussmitteln auf. Der dabei einzuschlagende Gang ist folgender:

I. Man erhitzt die Substanz in einem kleinen Glaskölbchen oder in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre, und zwar

im Anfange nur durch die Flamme einer kleinen Weingeistlampe, um zu untersuchen, ob in derselben flüchtige Stoffe und sogenannte organische Stoffe (siehe Seite 20) enthalten sind. Man verstärkt später die Hitze, indem man mit dem Löthrohre durch die Flamme bläst. Hierbei bemerkt man, ob der Körper schmilzt, oder seinen Aggregatzustand beibehält. Im letzteren Falle muss man beobachten, ob er decrepitiert und ob er seine Farbe verändert oder nicht. Verändert er seine Farbe, so muss man beobachten, ob diese Farbenveränderung beständig ist, oder ob nicht durch Erkalten die ursprüngliche Farbe wieder hergestellt wird, wie diess bei sehr vielen Stoffen geschieht, z. B. bei Zinkoxyd, Titansäure, Niobsäure und andern Oxyden. Man muss ferner nachsehen, ob beim Erhitzen des Stoffes eine Lichterscheinung stattfindet, oder ein Aufblähen der Masse, oder ob er phosphorescirt. Die Substanzen, welche bei diesem Versuche ausser den organischen Stoffen unzersetzt oder zersetzt verflüchtigt werden können, sind vorzüglich folgende:

Gasförmige Stoffe, namentlich Sauerstoffgas, das durch Erhitzen vieler Superoxyde und mancher Salze entwickelt wird. Diess lässt sich erkennen, wenn man während des starken Erhitzens ein glimmendes Holzspänchen in den obern Theil der Glasröhre bringt, das bei Anwesenheit von Sauerstoffgas zu brennen anfängt.

Wasser. Es kann theils als wesentlicher Bestandtheil, theils auch als Decrepitationswasser in der zu untersuchenden Substanz enthalten seyn. Bei einiger Erfahrung ist es leicht, aus der Menge des sich in dem obern Theile der Glasröhre absetzenden Wassers zu entscheiden, ob dasselbe einen wesentlichen Bestandtheil der Substanz ausmacht, oder ob es nur hygroskopisches Wasser ist. Auch untersucht man, ob das erhaltene Wasser sich gegen Lackmuspapier wie reines Wasser verhält, oder ob es eine Säure oder ein Alkali enthält; reagirt das Wasser alkalisch, so kann diess nur von Ammoniak herrühren, dessen Gegenwart noch erkannt wird, wenn bei

der Annäherung eines mit Essigsäure befeuchteten Glasstabes weisse Nebel über dem Wasser entstehen.

Flüchtige Säuren von gasförmiger oder flüssiger Form. Die sauren Salze der Säuren, welche im reinen oder wasserhaltigen Zustande flüchtig sind, verlieren, wenn sie in einem Glaskölbchen durch das Löthrohr (vermittelt der Flamme einer Weingeistlampe) erhitzt werden, den Ueberschuss der Säure, welcher ein befeuchtetes Lackmuspapier, das vorher in den Hals des Kölbchens gesteckt wird, stark röthet. Von den neutralen Salzen dieser flüchtigen Säuren werden nur einige durch Erhitzen im Kolben zersetzt. Diess ist besonders bei vielen neutralen salpetersauren Salzen der Fall, die dann den Kolben mit einem gelbrothen Gase von Untersalpetersäure anfüllen. Indessen ist es sicherer, die salpetersauren Salze vermittelt zweifach-schwefelsauren Kali's auf die weiter unten zu zeigende Weise zu behandeln, weil dann alle salpetersauren Salze diese Reaction zeigen. — Auch die Säure in den unterschwefelsauren Salzen wird durch Erhitzen im Kolben zersetzt, und kann an der sich entwickelnden schwefligen Säure erkannt werden. Schweflige Säure wird ferner ausgetrieben, wenn manche schwefelsaure Salze im Kolben stark erhitzt werden. — In einigen wenigen Fällen kann auch Fluorwasserstoffsäure aus Fluorverbindungen durch blosses Erhitzen ausgetrieben werden, wenn nämlich die Verbindung zugleich etwas Wasser enthält, oder wenn das Fluormetall mit Fluorwasserstoff verbunden ist.

Schwefel und einige Schwefelmetalle. Schwefel kann sich sublimiren, wenn er einen Gemengtheil der Substanz ausmacht, oder wenn diese Schwefelmetalle enthält, die durch Erhitzung beim Ausschluss der Luft einen Theil ihres Schwefels verlieren, z. B. Schwefelkies, Musivgold, Goldschwefel. Der Schwefel sublimirt sich in diesen Fällen als Tropfen, welche, so lange sie warm sind, eine rothbraune Farbe haben, aber nach dem Erkalten die bekannte gelbe

Farbe des Schwefels erhalten. Manche Schwefelmetalle, die durch Erhitzen bei vollständigem Abschluss der Luft keinen Schwefel verlieren würden, geben im Kolben etwas Schwefel ab, weil der Zutritt der Luft nicht ganz verhindert werden kann. — Nur sehr wenige Schwefelmetalle verflüchtigen sich unzersetzt; es sind diess Schwefelquecksilber, das, wenn es nach der Sublimation gerieben wird, eine rothe Farbe erhält, und die Verbindungen des Schwefels mit dem Arsen, von denen einige leicht mit blossem Schwefel verwechselt werden können, weil sie eine ähnliche Farbe haben. Um hierüber Gewissheit zu erlangen, vermengt man das gelbe Sublimat mit der dreifachen Quantität trocknen Cyankaliums innig und erhitzt das Gemenge in einer engen, an einem Ende geschlossenen Glasröhre; bei Gegenwart von Arsen entsteht dann im oberen Theile der Röhre ein grauer Anflug von metallischem Arsen.

Selen und einige Selenmetalle. Selen kann unter denselben Umständen wie der Schwefel sublimirt werden, theils, wenn das Selen ein Gemengtheil der Substanz ist, theils auch, wenn sich Selenmetalle darin befinden, die viel Selen enthalten. Es setzt sich in kleiner Menge als röthliches, in grösserer Menge als schwarzes Sublimat an, das zerrieben ein dunkelrothes Pulver giebt und gleichzeitig bemerkt man, besonders wenn das Sublimat geglühet wird, an der Mündung des Kolbens den das Selen charakterisirenden Geruch nach faulem Rettig. Von den Selenmetallen lässt sich das Selenquecksilber und das Selenarsen verflüchtigen, doch wird letzteres dabei etwas zersetzt.

Flüchtige Metalle. Es sind dies besonders Arsen, Quecksilber, Cadmium und Tellur, welche alle Metallglanz und eine schwarze oder graue Farbe haben. — Das Arsen sublimirt sich nicht nur, wenn die zu untersuchende Substanz wesentlich aus Arsen besteht, sondern die Sublimation erfolgt auch aus einigen Arsenmetallen, welche entweder eine grosse Menge Arsen enthalten und sich durch Erhitzen

in eine niedrigere Arsenstufe verwandeln, oder in welchem das Arsen nur schwach gebunden ist. Zu den erstern gehören höhere Arsenstufen des Arsens mit Nickel (Arsennickel) des Kobalts (Speisekobalt), des Eisens u. s. w.; zu den letztern, welche das Arsen schwach gebunden enthalten, gehören die Verbindungen des Arsens mit dem Antimonium. Auch geben einige arsenigsaurer Salze beim Erhitzen, bei Abschluss der Luft, metallisches Arsen. Dass das sublimirte Metall Arsen ist, erweist sich deutlich durch den gleichzeitig auftretenden Knoblauchgeruch. — Quecksilber wird aus den meisten seiner Verbindungen sublimirt, und kann leichter als jedes andere Metall erkannt werden. Ist die Menge desselben gering, so bildet es oft nur ein graues Sublimat, in welchem aber bei Berührung mit einem Glasstabe sichtbare Quecksilberkügelchen entstehen. — Cadmium kann aus einigen seiner Legirungen sublimirt werden, und es ist dann besonders daran zu erkennen, dass es sich beim Erhitzen an der Luft in braungelbes Oxyd verwandelt. — Tellur ist schwerer zu verflüchtigen; es sublimirt sich erst bei guter Rothglühhitze und setzt sich, wie Quecksilber, als kleine metallische Tropfen, die aber zu einer festen Masse erstarren, an.

Feste flüchtige Oxyde und Säuren. Zu diesen gehören: Antimonoxyd, welches erst zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt, ehe es in Gestalt von glänzenden Krystallnadeln sublimirt (doch ist dasselbe oft nur zum geringen Theile, oft gar nicht flüchtig, wenn es während des Erhitzens oxydirt werden kann); tellurige Säure, die ein ähnliches Verhalten, wie das Antimonoxyd zeigt, doch weit weniger flüchtig ist und kein krystallinisches Sublimat bildet; arsenige Säure, welche sehr leicht sublimirt, und auch durch Glühen der Arsensäure, die sich bei starker Hitze in arsenige Säure und Sauerstoffgas verwandelt, sowie auch durch Glühen mancher arsenigsaurer und arsensaurer Salze erzeugt wird; Osmiumsäure, die sich bei der Erhitzung in Gestalt weißer Tropfen sublimirt, und dabei einen starken stechenden, höchst unangenehmen Geruch entwickelt.

Flüchtige Salze und flüchtige salzähnliche Verbindungen. Zu den ersten gehören besonders die meisten Salze des Ammoniaks, die sich entweder vollständig verflüchtigen, oder, wenn sie an eine fixe Säure gebunden sind, nur ihr Ammoniak verlieren. Die Ammoniaksalze kann man bei diesen Versuchen ziemlich leicht erkennen und von andern unterscheiden, wenn man sie mit Soda und Wasser auf Platinblech zu einem Brei anreibt und diesen Brei schwach erhitzt; es verbreitet sich dann ein starker Geruch nach Ammoniak. — Zu den salzähnlichen Verbindungen gehören besonders: Quecksilberchlorid, welches bei einer geringen Hitze zuerst schmilzt und dann sublimirt; Quecksilberchlorür, das, ohne vorher zu schmelzen, sublimirt, und dessen Sublimat, so lange es heiss, gelblich ist, und nach dem gänzlichen Erkalten eine weisse Farbe hat. Beide Chlorverbindungen des Quecksilbers geben, wie überhaupt alle Quecksilberverbindungen, wenn sie mit Soda gemengt und dann in einem Glaskölbchen erhitzt werden, ein Sublimat von Quecksilberkügelchen. Aehnlich diesen Chlormetallen verhalten sich die Verbindungen des Quecksilbers mit Brom und mit Jod, nur mit dem Unterschiede, dass das (rothe) Quecksilberjodid ein gelbes Sublimat giebt, das jedoch bei Reiben wieder roth wird.

Wenn auch keine flüchtigen Bestandtheile in zu untersuchenden Verbindungen entdeckt werden sollen, so ist es doch häufig nöthig, sie im Kolben zu erhitzen, wenn die Substanzen stark decrepitiren, da durch das Decrepitiren die weitem Untersuchungen leicht gestört werden können. Es sind vorzüglich die wasserfreien Salze, welche stark decrepitiren, sowie viele in der Natur vorkommende Mineralien, namentlich Schwefelmetalle und deren Verbindungen.

In einigen Fällen behandelt man darauf die Substanzen in dem Kolben mit einigen Reagentien. Vermuthet man eine Quecksilberverbindung, so vermengt man mit wasserfreier Soda, und erhitzt (siehe oben.) — Zweifach-schwefelsaures Kali dient dazu, um in Salzen die darin enthaltenen Säuren zu er-

kennen, wenn diese beim Schmelzen damit aus ihren Salzen getrieben werden. So entwickeln die salpetersauren Salze dadurch gelbrothe Dämpfe von Untersalpetersäure; aus den Fluorverbindungen wird Fluorwasserstoffsäure getrieben, welche das Glas angreift und trübe macht; aus Jodverbindungen violettes Jodgas, welches sich oben als krystallinisches Jod ansetzt, während auch zugleich schweflige Säure auftritt; aus Bromverbindungen rothes Bromgas. — Erhitzt man schwefelsaure Metallsalze im entwässerten Zustande mit Kohlenpulver im Kolben durch die Löthrohrflamme, so entweicht schweflige Säure.

II. Nachdem die Substanz im Kolben behandelt ist, erhitzt man sie in einer an beiden Enden offenen Glasröhre zuerst durch die Flamme der Weingeistlampe, und verstärkt dann die Hitze der Flamme durch das Löthrohr, um zu sehen, ob beim Zutritt der atmosphärischen Luft flüchtige Körper gebildet werden. Man hat es dabei in seiner Gewalt, ein stärkeres oder schwächeres Strömen der Luft durch die Glasröhre hervorzubringen; hält man nämlich beim Erhitzen des Körpers die Röhre ganz horizontal, so ist der Luftstrom nur unbedeutend, wird aber um so stärker, je mehr sich die Lage der Röhre der senkrechten nähert.

Die hierbei gebildeten flüchtigen Stoffe sind theils gasförmig und können dann durch den Geruch wahrgenommen werden, theils setzen sie sich als Sublimat in dem kältern Theile der Glasröhre an, und zwar nach ihrer grössern oder geringern Flüchtigkeit in grösserer oder geringerer Entfernung von der Substanz.

1) Durch den Geruch wahrnehmbare, beim Rösten sich entwickelnde gasförmige Substanzen. Hieher gehört die schweflige Säure, die sich bei Gegenwart von Schwefelmetallen bildet, und ein in den obern Theil der Röhre geschobenes feuchtes Lackmuspapier röthet. Ferner das Selen, das bei Gegenwart von Selenmetallen sublimirt, und durch partielle Oxydation einen Geruch nach faulem

Rettig entwickelt. Einen Geruch nach Arsen geben nur solche Arsenmetalle, die neben arseniger Säure auch noch metallisches Arsen absetzen.

2) Durch Rösten in der Röhre sublimirende Substanzen. Ist das Sublimat weiss, so besteht es gewöhnlich aus Oxyden, welche theils schon als solche in der Substanz enthalten sind, theils sich durch Oxydation von Metallen gebildet haben. Hierher gehören vorzüglich folgende:

Arsenige Säure. Sie entsteht beim Rösten von Arsenmetallen, und setzt sich als weisses, unter der Lupe krystallinisch erscheinendes Sublimat ab. Durch ihre Eigenschaft, beim Glühen mit Kohle in einer engen unten geschlossenen Glasröhre einen metallischen Anflug von Arsen zu geben, ist sie leicht zu erkennen. Aus Schwefelarsen, oder dasselbe enthaltenden Substanzen sublimirt beim Rösten, ausser arseniger Säure, gewöhnlich noch rothes oder gelbes Schwefelarsen. — Ausserdem kann noch beim Glühen in der offenen Röhre aus Substanzen, die viel arsenige Säure oder Arsensäure enthalten, arsenige Säure entwickelt werden.

Antimonoxyd. Es sublimirt beim Rösten von Antimon, Antimonmetallen, Schwefelantimon, auch aus Substanzen, welche bereits Antimonoxyd enthalten. Es ist weiss und kann durch geringe Hitze von einer Stelle zur andern getrieben werden. Zuweilen ist es auch schon zum Theil in Antimonsäure übergegangen, welche nicht flüchtig ist und daher die weitere vollständige Verflüchtigung des Sublimats unmöglich macht. Enthalten schwefelantimonhaltige Substanzen Blei, so entsteht beim Rösten in der Röhre ein weisses Sublimat von antimonsaurem Bleioxyd, das zum Theil flüchtig, zum Theil nicht flüchtig ist.

Tellurige Säure. Sie entsteht beim Rösten des Tellurs und der Tellurmetalle, sowie beim Erhitzen der tellurigen Säure und einiger Verbindungen derselben, und bildet einen weissen Rauch, der aber weit weniger flüchtig ist, als der des Antimonoxyds, und sich daher leicht von ihm unterscheiden

lässt, indem er durch Erhitzung nicht fortgejagt werden kann, sondern zu kleinen farblosen Tropfen schmilzt. Enthalten die Tellurmetalle Blei, so bekommt man auch ein Sublimat von tellurigsauerm Bleioxyd, welches nicht zu Tropfen schmilzt und daher für Antimonoxyd gehalten werden könnte.

Aehnlich der tellurigen Säure verflüchtigt sich beim Zutritt der Luft Chlorblei, das ebenfalls zu Tropfen schmilzt und flüchtiger als die tellurige Säure ist.

Wismuthoxyd. Es bildet sich beim Rösten von Schwefelwismuth und Wismuthmetallen, aber fast gar nicht von Wismuthmetall, und schmilzt zu braunen und gelblichen Tropfen. Ein ähnliches Verhalten zeigt das Blei, doch ist das geschmolzene Bleioxyd nach dem Erkalten blasser als das Wismuthoxyd; auch können beide Metalle in ihren Verbindungen auf eine weiter unten anzugebende Weise leicht von einander unterschieden werden.

Andere Metalle als Arsen, Antimon, Tellur und Wismuth geben nur, wenn gewisse Verbindungen derselben in der offenen Röhre erhitzt werden, weisse Sublimate. Zu diesen metallischen Verbindungen gehören: Schwefelblei und Selenblei, die weisse Sublimate von schwefelsauerm und selenigsauerm Bleioxyd geben, welche durch Erhitzung grau werden und schmelzbar sind; Schwefelzinn, das, weil es flüchtig ist, einen weissen Rauch von Zinnoxid gibt, der durch Erhitzen nicht verflüchtigt werden kann; Molybdänsäure, die sich theils als weisses pulveriges Sublimat, theils in Gestalt von glänzenden, schwach gelblichen Krystallen verflüchtigt, während Schwefelmolybdän, auf gleiche Weise erhitzt, kein Sublimat oder nur eine Spur von sublimirter Molybdänsäure und schweflige Säure giebt.

Sublimate von nicht weisser Farbe werden durch Oxydation in einer offenen Röhre nicht gebildet, wohl aber können gefärbte Substanzen, die sich auch beim Ausschluss der Luft im Kolben sublimiren lassen, leichter noch in einer offenen Glasröhre verflüchtigt werden. Die meisten Quecksil-

herverbindungen geben beim Erhitzen in der offenen Röhre ein Sublimat von Quecksilber, die Chlorverbindungen des Quecksilbers sublimiren in der offenen Röhre unzersezt.

Erhitzt man Fluormetalle nachdem sie mit vorher geschmolzenem Phosphorsalze gemengt sind, am Ende einer offenen Glasröhre, so dass ein Theil der Flamme von dem Luftstrom in die Röhre geleitet wird, so entwickelt sich Fluorwasserstoffsäure und das Glas bekommt inwendig seiner ganzen Länge nach ein mattes Ansehen.

III. Nachdem man die Substanz im Kolben und in der offenen Röhre geprüft hat, wird ein anderer Theil derselben für sich in der Flamme des Löthrohrs erhitzt. Man beabsichtigt hiebei, sowohl die Schmelzbarkeit der Substanzen zu untersuchen, als auch die Farbenveränderungen zu beobachten, welche einige Substanzen zeigen, oder der Löthrohrflamme beim Erhitzen derselben mittheilen, und endlich auch zu sehen, welche Veränderungen die oxydirende und welche Veränderungen die reducirende Löthrohrflamme auf die Substanzen ausübt. Nach den verschiedenen Zwecken, die man bei dieser Untersuchung hat, erhitzt man die Substanz in der Löthrohrflamme entweder auf Kohle, oder in der Zange mit Platinspitzen, oder auf Platindraht.

1) Um die Schmelzbarkeit der Substanzen durch die Löthrohrflamme zu untersuchen, legt man diese, wenn sie aus Metallen oder leicht reducirbaren Metalloxyden bestehen, oder überhaupt Bestandtheile enthalten, die in der Hitze das Platin angreifen, auf Kohle, und leitet den heissesten Punkt der Löthrohrflamme darauf. Besteht indessen die Substanz aus Körpern, welche in der Hitze das Platin nicht angreifen können, so nimmt man, wenn sie eine feste Masse bildet, einen kleinen Splitter davon und sezt diesen in der Zange mit Platinspitzen dem heissesten Punkte der Löthrohrflamme aus. Dieses kann besonders bei kieselartigen Substanzen geschehen, die fast alle aus denselben Bestandtheilen, aber in sehr verschiedenen relativen Verhältnissen, zusammengesetzt sind, und

dann sehr häufig vorzüglich durch ihre verschiedene Schmelzbarkeit von einander unterschieden werden können. Besteht die Substanz aus kleinen Körnern, so legt man ein Korn auf Kohle und leitet dann die Flamme darauf. Pulverförmige Substanzen knetet man mit destillirtem Wasser zu einem Brei, und erhitzt etwas davon auf Kohle durch die Löthrohrflamme, wobei es jedoch manchmal schwer ist, das Pulver, wenn es unerschmelzbar oder schwerschmelzbar, durch den Luftstrom des Löthrohrs nicht fortzublasen.

Die meisten Metalle schmelzen in der Löthrohrflamme, und werden dann, ausser den sogenannten edlen Metallen, alle durch die äussere Flamme oxydirt. Von den edlen Metallen schmelzen vor dem Löthrohre Gold und Silber, ohne dadurch verändert zu werden, unerschmelzbar vor dem Löthrohre sind Platin, Iridium, Palladium und Rhodium, und auch Osmium, das indessen in der äussern Flamme sich zu Osmiumsäure oxydirt und als solche sich verflüchtigt. Von den übrigen Metallen, deren Oxyde durch die innere Flamme, besonders mit Hülfe von Soda, reducirt werden können, sind in der Löthrohrflamme folgende unerschmelzbar: Molybdän, Wolfram, Nickel, Kobalt und Eisen. Unter den nicht genannten giebt es zwar noch mehrere unerschmelzbare, doch kann man diese durch das Löthrohr nicht in metallischem Zustande erhalten.

Die Schwefelmetalle schmelzen meistens vor dem Löthrohre auf Kohle; diess geschieht oft auch, wenn die Metalle derselben im oxydirten Zustande nicht erschmelzbar sind. Viele von ihnen werden aber sehr bald dabei oxydirt, entwickeln, wie beim Erhitzen in einer offenen Röhre, einen Geruch nach schwefliger Säure, und verwandeln sich in Oxyde.

Von den reinen Metalloxyden sind die meisten unerschmelzbar. Mehrere von ihnen werden indessen durch die äussere Flamme höher oxydirt und durch die innere Flamme in eine niedrigere Oxydationsstufe verwandelt, oder oft auch zu Metall reducirt. Die unerschmelzbaren Oxyde sind: Baryt,

dessen Hydrat und dessen Verbindung mit Kohlensäure schmelzbar sind, aber beim Erhitzen auf Kohle sich unter heftigem Kochen in reinen Baryt verwandeln, und dann eine unschmelzbare Masse bilden; Strontian, dessen Hydrat und dessen Verbindung mit Kohlensäure ebenfalls erst schmelzen (obgleich die letztere nur an den Kanten und unter Anschwellung) und dann unschmelzbar werden, aber dabei sehr stark mit einem etwas röthlichen Lichte leuchten; ferner Kalk, welcher beim Erhitzen ebenfalls stark leuchtet (wenn er etwas Alkali enthält, so ist diess dem starken Leuchten hinderlich), Magnesia, Alaunerde, Beryllerde, Yttererde, Zirkonerde, welche letztere besonders stark beim Erhitzen leuchtet (enthält sie indessen Alkali, so leuchtet sie nicht), Kieselsäure, Wolframsäure, Chromoxyd, antimonsaures Antimonoxyd, welches indessen in der innern Flamme zu flüchtigem Antimonoxyd reducirt wird, Tantalsäure, Pelopsäure, Niobsäure, Titansäure, Uranoxyduloxyd, Uranoxyd, das durch die Löthrohrflamme zu Oxyduloxyd reducirt wird, Ceroxydul, das sich beim Erhitzen in Oxyd verwandelt, Ceroxyd, Manganoxyd, das durch Erhitzen einen Theil seines Sauerstoffs verliert, Zinkoxyd, welches durch die innere Flamme reducirt und desshalb verflüchtigt wird, Cadmiumoxyd, das ebenfalls durch die innere Flamme und noch leichter als Zinkoxyd reducirt und verflüchtigt wird, Eisenoxyd, das in der innern Flamme einen Theil seines Sauerstoffes verliert, Nickeloxyd, Kobaltoxyd und Zinnoxid, die in der innern Flamme reducirt werden können. — Folgende wenige Oxyde sind hingegen im reinen Zustande durch die Löthrohrflamme schmelzbar: Antimonoxyd, das sich nach dem Schmelzen leicht verflüchtigt, Wismuthoxyd, Bleioxyd und Kupferoxyd, welche leicht zu Metall reducirt werden.

Sehr wichtig ist die Untersuchung auf die Schmelzbarkeit bei den kieselsauren Verbindungen, die in der Natur vorkommen, sowie auch bei anderen Mineralien, da

gerade die, welche vorzüglich nur aus sogenannten Erden bestehen und nicht viel von eigentlichen Metalloxyden enthalten, nur hiedurch von einander unterschieden werden können. Um die Schmelzbarkeit der Mineralien zu prüfen, legt man am besten einen Splitter davon in die Zange mit Platinspitzen und erhitzt ihn in der Löthrohrflamme. Von den am häufigsten vorkommenden Mineralien sind folgende ganz unschmelzbar; Quarz, Corund, feuerfeste Thone, Alaunerdehydrat, Magnesiahydrat, schwefelsaure Alaunerde, kohlen-saurer Kalk, kohlen-saure Magnesia, kohlen-saures Zinkoxyd, Spinell, Pleonast, Gahnit, Olivin, Cerit, Zirkon, Cyanit, Andalusit, Staurolith, Phenakit, Leucit, Talk, Pyrophyllit, Apatit, Gehlenit, Authophyllit, die Turmaline, welche Lithion oder auch Natron enthalten, Allophan, Cymophan, Gadolinit, der beim Erhitzen eine Feuererscheinung zeigt, Zinnstein, Rutil, Titaneisen, Chromeisen, die in der Natur vorkommenden Oxyde des Eisens (von denen die letztern [Titaneisen, Chromeisen und die Oxyde des Eisens] aber nur im Oxydationsfeuer unschmelzbar, im Reduktionsfeuer an den Kanten schmelzbar sind), Uranpecherz, Tantalit, Columbit, Ytrotantal, Türkis, Dioptas, Chondrodit, Topas. — Sehr schwer oder nur an den Kanten schmelzbar sind vorzüglich folgende: Feldspath, Albit, Petalit, Oligoklas, Labrador, Anorthit, Nephelin, Tafelspath, die Pyroxene, welche viel Magnesia enthalten, Meerschaum, Speckstein, Glimmer (einige Arten, besonders die, welche im Granite vorkommen), Serpentin, Epidot, der durch die erste Einwirkung der Hitze aufschwillt, Dichroit, Smaragd, Euklas, der durch die Hitze zuerst anschwillt, Titanit, Sodolith, Schwereisenstein, Schwerspath, Coelestin, Gyps, Flussspath. — Schmelzbar sind: die Zeolithe, von denen die meisten bei der ersten Einwirkung der Hitze sich aufblähen, Spodumen, der sich ebenfalls aufbläht, Mejonit, der vor dem Schmelzen schäumt, Eläolith, Amphibol, von denen die meisten während des

Schmelzens kochen, die Pyroxene, welche kein Uebermaas von Magnesia enthalten, Idokras, der unter Aufblähung schmilzt, Granat, Cerin, Orthit, der unterm Kochen schmilzt, Wolfram, Boracit, Hydroboracit Datolith, Botryolith, Kryolith, Glimmer (mehrere Arten, besonders die, welche Lithion enthalten), die Turmaline, welche Kali enthalten, und Axinit, welche letztere unter Aufblähung schmelzen, Amblygonit, Lasurstein, Hauyn, Nosean, Eudialyt, Pyrosmalith.

Von den in Wasser auflöslichen Salzen und salzartigen Verbindungen schmelzen zwar die meisten, wenn man sie auf Kohle der Löthrohrflamme aussetzt, doch werden sie dabei oft von der Kohle zersetzt, und hinterlassen die Base; wenn diese im reinen Zustande unschmelzbar ist, auf Kohle. Die alkalischen Salze ziehen sich nach dem Schmelzen entweder in die Kohle oder bilden Perlen.

Von den unlöslichen Salzen schmelzen mehrere zu Perlen, die beim Erkalten krystallisiren. Am auffallendsten geschieht dies beim phosphorsauren Bleioxyde, daher dasselbe hiedurch leicht erkannt werden kann.

2) Die Farbenveränderungen, welche die Substanzen durch die Einwirkung der Hitze erleiden, entstehen meistens dadurch, dass sie zersetzt werden, und dann Körper von einer andern Farbe bilden. Einige Substanzen erhalten indessen, ohne in ihrer Zusammensetzung verändert zu werden, in der Hitze eine andere Farbe, als sie in der gewöhnlichen Temperatur besitzen; allmählig verlieren sie dann beim Erkalten die erhaltene Farbe, und nach dem völligen Erkalten sehen sie wieder so aus, wie vor der Erhitzung. Zu diesen gehören besonders folgende: Zinkoxyd, Titansäure, Pelopsäure und Niobsäure, welche bei der gewöhnlichen Temperatur eine weisse, bei erhöhter eine citronengelbe Farbe haben, was zwar bei sehr vielen weissen Substanzen, aber nicht in dem Grade, wie bei den genannten der Fall ist; Mennige, Quecksilberoxyd, chrom-

saures Bleioxyd und einige andere Salze, die bei gewöhnlicher Temperatur roth oder gelb sind, bei einer erhöhten, welche indessen noch nicht so gross ist, dass sie dadurch zersetzt werden könnten, eine schwarze Farbe haben. Bei vielen Substanzen wird die Farbe, die sie in gewöhnlicher Temperatur haben, durch Erhitzen dunkler, wie beim Bleioxyd und Wismuthoxyd. Das rothe Quecksilberjodid sublimirt in gelben Krystallen, die zwar nach dem Erkalten noch gelb sind, aber beim Reiben sogleich wieder roth werden.

3) Durch die Farbenveränderungen, welche gewisse Substanzen der Löthrohrflamme mittheilen, kann sehr oft die Gegenwart mancher Körper entdeckt werden. Man richtet zu diesem Zwecke die Spitze der innern Löthrohrflamme auf die Substanz. Es sind nicht nur schmelzbare Körper, welche auf diese Weise die äussere Flamme färben, sondern auch unschmelzbare, obgleich erstere immer eine deutlichere und intensivere Färbung hervorbringen. Bei vielen, namentlich bei den unschmelzbaren und den schwer-schmelzbaren Substanzen, und bei solchen, die in höherer Temperatur das Platin nicht angreifen, kann man den Versuch, die geringere oder grössere Schmelzbarkeit zu prüfen, mit dem verbinden, die Farbenveränderungen, die der Flamme mitgetheilt werden, wahrzunehmen. Man klemmt dann einen Splitter der Substanz zwischen die Platinspitzen der Zange. Bei schmelzbaren, oder schon gepulverten, oder auch bei solchen Substanzen, welche durch Erhitzen stark decrepitiren, wendet man Platindraht an. Man bringt die so fein als möglich geriebene Substanz in das Ohr eines Platindrahts, indem man entweder dasselbe durch die Löthrohrflamme zum Glühen bringt und dann schnell das Pulver berührt, wodurch sich etwas von demselben an das Platin befestigt, oder indem man, wenn das Pulver am glühenden Drahte nicht haften will, das Ohr mit destillirtem Wasser befeuchtet, und dann dasselbe mit dem Pulver in Berührung bringt. Man muss in diesen Fällen zur Befeuchtung sich nie des Speichels bedienen, der

durch seinen Natrongehalt allein schon eine gelbliche Färbung erzeugen kann. Dasselbe kann auch selbst der Schweiss bewirken, wenn man den Platindraht mit schwitzenden Fingern angefasst hat. Derselbe muss in diesem Falle durch destillirtes Wasser gereinigt werden. Metallische Substanzen, Schwefelmetalle und andere, die beim Glühen das Platin stark angreifen, werden auf Kohle der Löthrohrflamme ausgesetzt.

Diese Versuche müssen übrigens nicht bei hellem Tageslichte angestellt werden, sondern an einem Orte des Zimmers, wo das Licht durchs Fenster nicht unmittelbar auf die Lampe fallen kann.

Manche Körper färben für sich die Flamme des Löthrohrs nicht, wohl aber, wenn man sie entweder in ganzen Stücken oder als Pulver mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet hat, in welchen Fällen man sie entweder in der Zange mit Platinspitzen oder auf Platindraht behandelt.

Die Farben, welche die verschiedenen Substanzen der äussern Löthrohrflamme mittheilen, sind folgende:

Gelb. Es sind besonders die Natronverbindungen, welche am ausgezeichnetsten die Eigenschaft besitzen, die äussere Flamme des Löthrohrs intensiv gelb zu färben; selbst eine grosse Menge beigemengter anderer Salze, namentlich Kalisalze, Lithionsalze und andere, welche für sich die Löthrohrflamme ebenfalls, aber nicht gelb färben, vernichtet die gelbe Farbe nicht.

Roth. Am stärksten färben die Lithionverbindungen die äussere Flamme roth, und zwar schön carminroth. Da das Chlorlithium so leicht schmilzt und zugleich flüchtig ist, so tritt mit demselben die Reaction am entschiedensten ein. Kalisalze beeinträchtigen die Färbung nicht, wenigstens nicht sehr bedeutend, wohl aber Natronsalze. Auch die Silicate des Lithions, namentlich der Lithionglimmer, färben die Flamme roth, und noch besser durch Behandlung mit zweifach schwefelsaurem Kali. — Die Strontianverbindungen verhalten sich ähnlich, nur ist die rothe Färbung weniger inten-

siv. — Auch die Kalkverbindungen erzeugen eine röthliche Färbung, die indessen sehr oft einen Stich in's Gelbliche hat.

Blau. Einige Arsenverbindungen, namentlich metallisches Arsen, arsenige Säure, arsensaure Salze, wenn ihre Basen keine Färbung der Flamme hervorbringen, und Arsenmetalle färben die äussere Flamme blau, und oft intensiv blau. — Antimonverbindungen färben die äussere Flamme grünlichblau, aber minder intensiv als die Arsenverbindungen, namentlich thut diess das Antimonoxyd, nicht so das antimon-saure Antimonoxyd. — Bleiverbindungen, namentlich der Bleibeslag auf Kohle, ertheilen der äussern Flamme eine azurblaue Färbung. — Tellurverbindungen geben eine blau-grüne, Selenverbindungen eine azurblaue Färbung. — Chlor-kupfer färbt die äussere Flamme azurblau, Bromkupfer grünlichblau.

Violett. Besonders die Kalisalze bewirken eine violette Färbung der äussern Flamme, die aber leicht durch geringe Menge von Natron oder auch von Lithion zerstört wird.

Grün. Hieher gehören die Barytverbindungen, welche die Flamme aber eigentlich mehr gelbgrün färben; ferner die Kupferoxydverbindungen, namentlich die des Oxyds mit Sauerstoffsäuren und auch Iodkupfer; die borsäuren Verbindungen, bei denen jedoch, wenn sie eine sehr starke Base enthalten, die grüne Färbung erst durch Befeuchten mit Schwefelsäure oder durch Mengung mit zweifach-schwefelsaurem Kali zum Vorschein kommt; auch die phosphorsäuren Verbindungen theils für sich theils nach dem Befeuchten mit Schwefelsäure. Endlich ertheilen auch die Molybdänverbindungen der Flamme eine grünliche oder gelblichgrüne Färbung.

4) Die Zersetzungen, welche einige Substanzen durch die äussere, sowie durch die innere Löthrohrflamme erleiden, bestehen vorzüglich darin dass

sie in der äussern Flamme oxydirt, und die oxydirten Körper in der innern Flamme wieder reducirt werden. Die Veränderungen, welche durch die äussere Flamme hervorgebracht werden, gleichen in den meisten Fällen denen, welche die Körper beim Erhitzen in der offenen Röhre erleiden. Man oxydirt indessen häufig Substanzen in der äussern Flamme auf Kohle, um sie nach dieser Zersetzung besser mit Reagentien behandeln zu können. So werden z. B. Schwefelmetalle und Arsenmetalle in der äussern Flamme auf Kohle geröstet, um den Schwefel und das Arsen als schweflige und arsenige Säure von den entstandenen Oxyden zu trennen, was bei den Schwefelmetallen vollständiger gelingt, als bei den Arsenmetallen. — Die Reduction, welche Substanzen in der innern Flamme erleiden, geschieht in fast allen Fällen leichter und besser, wenn die Substanz mit Soda gemengt, und dann durch die Löthrohrflamme auf Kohle erhitzt wird. Das Verhalten der verschiedenen Substanzen bei diesem Verfahren wird weiter unten angeführt werden.

Viele oxydirte Substanzen, welche durch die innere Flamme reducirt werden, geben, durch dieselbe auf Kohle erhitzt, einen Beschlag, der besser auf der Kohle als in einer an beiden Seiten offenen Glasröhre als Sublimat wahrgenommen werden kann. Die Oxyde, welche einen solchen Beschlag geben, werden nämlich durch die innere Flamme reducirt, und wenn nun die reducirten Metalle flüchtig sind, so oxydiren sich die Dämpfe derselben und setzen sich auf der Kohle als Beschlag ab. In vielen Fällen wird, da die Reduction der Oxyde durch einen Zusatz von Soda begünstigt und bisweilen allein durch dieselbe bedingt wird, ein solcher Beschlag noch besser durch Behandeln der Substanz mit Soda in der innern Flamme auf Kohle hervorgebracht, wie diess weiter unten erörtert werden wird. Aber ein Beschlag auf Kohle zeigt sich auch, wenn die Verbindungen nur etwas flüchtig sind, und dann wird er sowohl durch die innere, als auch durch die äussere Flamme hervorgebracht. Diess findet

namentlich statt bei den Verbindungen der alkalischen Metalle mit Chlor, Brom und Jod. Auch andere Chlormetalle, wie z. B. Chlorblei und Chlorwismuth geben aus diesen Gründen einen weissen Beschlag auf Kohle. Mehrere Schwefelmetalle, welche ein wenig flüchtig sind, geben, wenn sie auf Kohle in der innern Flamme erhitzt werden, einen weissen Beschlag, der aus schwefelsaurem Oxyd besteht. Diess ist der Fall bei Schwefelblei, Schwefelwismuth und Schwefelzinn, (werden aber diese Verbindungen mit Soda behandelt, so ist der Beschlag, wie weiter unten gezeigt werden wird, von anderer Art). Auch die alkalischen Schwefelmetalle geben auf diese Weise einen weissen Beschlag, der aus schwefelsauren Alkalien besteht. Aber denselben Beschlag geben auch die schwefelsauren Alkalien selbst, wenn sie durch die innere Löthrohrflamme auf Kohle behandelt werden; sie reduciren sich zu alkalischen Schwefelmetallen, die wiederum einen weissen Beschlag von schwefelsauren Alkalien hervorbringen.

IV. Wenn man die Substanzen im Glaskölbchen und in der offenen Röhre, sowie für sich der Einwirkung der Hitze ausgesetzt hat, behandelt man sie mit den drei Reagentien, welche vorzugsweise bei Löthrohruntersuchungen angewandt werden, der Soda, dem Phosphorsalz und dem Borax. Diess geschieht auf Kohle und auf Platindraht; in sehr wenigen Fällen gebraucht man dazu ein Platinblech.

1) Behandlung der Substanzen mit Soda. Einige Substanzen geben beim Schmelzen auf Kohle mit Soda eine Perle, und für diese Substanzen ist diess ein sehr charakteristisches Kennzeichen. Andere Substanzen lassen sich mit Soda in der äussern Flamme nur auf Platindraht zusammenschmelzen, und zwar ist diess besonders bei denen der Fall, welche gegen Natron sich wie eine Säure verhalten. Viele Oxyde werden durch Behandlung mit Soda in der innern Flamme auf Kohle weit leichter reducirt, als diess durch Erhitzen in der innern Flamme allein geschieht, und diese Oxyde

lassen sich dann leicht erkennen, wenn sie auf diese Weise in Metalle verwandelt werden. Andere Stoffe hingegen werden von der Soda weder auf Kohle reducirt, noch schmelzen sie mit derselben auf Platindraht zusammen; es sind diess besonders die Erden und einige wenige der sogenannten eigentlichen Metalloxyde.

a) Substanzen, welche mit Soda auf Kohle zu einer Perle geschmolzen werden können, giebt es nur sehr wenige. Eine klare, farblose Perle wird durch Soda nur mit der Kieselsäure gebildet. Aber nicht bloss reine Kieselsäure, sondern auch die Silicate, welche viel Kieselerde enthalten, können mit Soda auf Kohle zu einem Glase zusammengesmolzen werden, weil das kieselsaure Natron eine gewisse Menge von den Basen auflöst, welche die Soda aus dem Silicate abgeschieden hatte. Die Perle, welche hierdurch entsteht, ist indessen nicht immer klar und durchsichtig, sondern wird auch durch mehrere Metalloxyde gefärbt. Es ist das Zusammenschmelzen zu einer Perle mit Soda ein wichtiges Unterscheidungszeichen bei den in der Natur vorkommenden Silicaten. Von den häufiger vorkommenden kieselsauren Verbindungen schmelzen folgende mit Soda zu einem klaren Glase zusammen: Quarz, Feldspath, Oligoklas, Albit, Petalit, Spodumen, Leucit, Labrador. Mejonit, Anorthit, Smaragd, die Zeolithe im Allgemeinen und die feuerfesten Thone. Andere Silicate schmelzen zwar ebenfalls mit Soda zu einer Perle, indessen ist diese nicht farblos und klar, sondern meistens durch Metalloxyde gefärbt; solche sind: Dioptas, Achmit, Lievrit, Helvin, Axinit, sowie mehrere Arten von Granat und Idokras.

Ausser Kieselsäure ist es besonders noch die Titansäure, welche auf Kohle mit Soda zusammengesmolzen werden kann; das Glas ist aber undurchsichtig und weissgrau. — Die übrigen Substanzen werden entweder von der Soda gar nicht angegriffen, und bleiben dann auf der Kohle zurück,

während die Soda sich in die Kohle zieht, oder sie gehen mit der Soda gemeinschaftlich in die Kohle und werden reducirt.

b) Substanzen, welche auf Platindraht mit Soda in der äussern Flamme zusammengeschmolzen werden können, sind: Kieselsäure, Molybdänsäure, Wolframsäure, Antimonoxyd, Chromoxyd, tellurige Säure, Titansäure, sowie die Oxyde des Mangans. Die letzteren lösen sich zwar nur in geringer Menge in Soda auf, doch erhält diese schon durch die kleinsten Quantitäten derselben eine grüne Farbe, wodurch das Mangan leicht erkannt werden kann; die Färbung ist jedoch besser auf Platinblech als auf Platindraht zu sehen. Ferner gehören hierher: Kobaltoxyd, das indessen auch nur in geringer Menge aufgelöst wird, — Bleioxyd, Kupferoxyd, und endlich auch der Baryt und Strontian, und die Verbindungen derselben mit Säuren (wenn diese nicht gewisse Metallsäuren sind). Die beiden letztern unterscheiden sich durch diese ihre Auflöslichkeit in Soda wesentlich von den Kalkverbindungen. Es ist jedoch zu bemerken, dass auch Flusspath mit wenig Soda zu einer klaren Perle zusammenschmilzt.

Diese Versuche können auch auf Platinblech angestellt werden, auf welchem man noch besser die Auflöslichkeit dieser Substanzen in Soda bemerken kann.

c) Substanzen, welche durch Soda in der innern Flamme auf Kohle reducirt werden. Einige dieser Oxyde reduciren sich dabei zu Metall, das durch längeres Erhitzen mit der innern Flamme zum Theil oder ganz verflüchtigt werden kann, während des Verflüchtigens aber sich wieder oxydirt, worauf das Oxyd einen Beschlag auf der Kohle bildet, in grösserer oder geringerer Entfernung von der Stelle; wo die mit Soda gemengte Substanz erhitzt wurde. Andere reducirbare Oxyde, deren Metalle nicht flüchtig sind, werden reducirt, ohne dass sich ein solcher Beschlag bildet; das reducirte Metall kann durch Pulverisirung und Abschlämzung

der Kohle erhalten und leicht erkannt werden. Oft können, wie schon oben bemerkt wurde, einige Oxyde durch die blosse innere Flamme auf Kohle zu Metall reducirt werden, aber immer geschieht auch in diesem Falle die Reduction leichter und sicherer, wenn Soda zugleich mit angewandt wird; die meisten reducirbaren Oxyde werden aber nur mit Hilfe von Soda reducirt. Mit Soda können übrigens auch fast alle Verbindungen der reducirbaren Oxyde durch die Löthrohrflamme reducirt werden, was durch die innere Flamme allein nur selten geschieht, selbst wenn das Oxyd der Verbindung im reinen Zustande sich durch die innere Flamme leicht reduciren lässt. Auch die Verbindungen der Metalle der reducirenden Oxyde mit Schwefel, Selen, Chlor, Brom und Jod werden durch Soda auf Kohle zu Metall reducirt, was ohne Soda nicht geschieht; es ist indessen gut, in vielen Fällen die Schwefel- und Selenmetalle in der äussern Flamme auf Kohle zu rösten, ehe man sie mit Soda behandelt. — Besonders aber ist auch die Anwendung der Soda durchaus ~~n~~ notwendig, wenn leicht reducirbare Metalloxyde in ihren Verbindungen mit unorganischen Säuren zu Metall reducirt werden sollen, weil ohne jenen Zusatz, statt reiner Metalle, leicht Schwefel-, Phosphor- und Arsenmetalle entstehen.

Oxyde, oder Verbindungen derselben, welche vermittelst Soda auf Kohle durch die innere Flamme reducirt werden können, deren Metalle aber flüchtig sind, aber desshalb einen Beschlag auf der Kohle absetzen. Hierzu gehören folgende: die Oxyde des Antimons; das reducirte Metall ist spröde, raucht stark bei längerem Erhitzen, und gibt einen weissen Beschlag; — tellurige Säure, die einen weissen Beschlag giebt und die Flamme blau färbt; — Zinkoxyd, welches, ohne dass sich sichtbares metallisches Zink bildet, einen weissen Beschlag gibt, der, so lange er heiss ist, eine gelbliche Farbe hat, beim Erkalten aber weiss wird; wenn die Spitze der äussern Flamme auf den Beschlag gerichtet wird, bleibt er

unverändert, durch die innere Flamme aber verschwindet er; Cadmiumoxyd, welches ohne sichtbares Metall zu geben, einen braunrothen Beschlag absetzt, dessen Farbe erst beim Erkalten richtig erkannt werden kann; — Wismuthoxyd, welches sich leicht zu metallischen Körnern reduciren lässt, die unter dem Hammer zerspringen und spröde sind; bei fortgesetztem Blasen bildet sich ein dunkelgelber Beschlag auf der Kohle; — Bleioxyd, das sich ebenfalls leicht zu Metall reduciren lässt, und bei längerem Blasen einen gelben Beschlag, der Aehnlichkeit mit dem des Wismuths hat, bildet; man kann in dessen das reducirte Blei vom Wismuth dadurch unterscheiden, dass es dehnbar ist.

Die meisten von diesen Oxyden geben auch ohne Soda diesen Beschlag auf Kohle, wenn sie durch die innere Flamme erhitzt werden. Aber durch Soda wird die Reduktion begünstigt, und daher der Beschlag oft schneller und deutlicher hervorgebracht.

Oxyde und Verbindungen von Oxyden, welche mittelst Soda auf Kohle durch die innere Flamme reducirt werden, deren Metalle aber nicht flüchtig sind und daher keinen Beschlag auf der Kohle geben. Zu diesen gehören folgende: Molybdänsäure, Wolframsäure, die Oxyde des Eisens, Nickeloxyd, Kobaldoxyd, Zinnoxid, Kupferoxyd und die Oxyde der edlen Metalle, welche letztere aber schon durch die bloße Hitze ihren Sauerstoff verlieren.

Wenn mehrere reducirbare Oxyde in einer Substanz enthalten sind, so erhält man oft Legirungen; in einigen Fällen bekommt man auch die Metalle einzeln, z. B. wenn Kupferoxyd und Eisenoxyd zusammen vorkommen.

Vermittelst der Soda kann auf Kohle noch sehr entschieden das Arsen, selbst die kleinste Spur davon, in arsenigsauren und arsensauren Salzen durch den Geruch erkannt werden; ferner der Schwefel in Schwefelmetal-

len und in schwefelsauren Salzen, das Selen in Selenmetallen, in selensauren und selenigsauren Salzen.

d) Substanzen, welche durch Soda weder auf Platindraht, noch auf Kohle angegriffen werden. Es sind dies vorzüglich folgende: die Oxyde des Urans, des Ceriums, die Tantal säure, Pelopsäure Niobsäure, Zirkonerde, Thorerde, Yttererde, Beryllerde, Alaunerde, Magnesia, Kalk, sowie die Alkalien, Baryt und Strontian, welche letztere sich in die Kohle einziehen. Die Salze der Alkalien, des Baryts und Strontians kann man daher durch ihr Verhalten gegen Soda auf Kohle von denen der übrigen alkalischen Erden und der reinen Erden unterscheiden, denn die Basen der letztern beiden Arten von Salzen bleiben auf der Kohle zurück.

2) Behandlung der Substanzen mit Phosphorsalz. Das Phosphorsalz verwandelt sich durch Schmelzen vor dem Löthrohre in metaphosphorsaures Natron, das durch seine überschüssige Säure fast alle Substanzen auflöst. Nur die Kieselsäure wird davon gar nicht oder nur wenig aufgenommen, und lässt sich in der glühend schmelzenden Perle sehr gut erkennen. Auch das Zinnoxid löst sich nur in geringer Menge darin auf, worauf zum Theil die Anwendung des metallischen Zinns zu Reductionen beruht.

Man behandelt die Substanzen mit Phosphorsalz in der Regel am besten auf Platindraht, weil dabei die Farbe der erhaltenen Perlen besser beurtheilt werden kann, und lässt dann sowohl die äussere als auch die innere Flamme daraufwirken. In vielen Fällen werden durch beide Flammen verschiedene Erscheinungen hervorgebracht, besonders bei Metalloxyden, die leicht höher oder niedriger zu oxydiren sind. Die äussere Flamme oxydirt, und verwandelt niedrigere Oxydationsstufen in höhere; die innere verwandelt höhere in niedrigere, oder reducirt sie zu Metall. Nach dem Blasen mit der innern Flamme muss die Perle sehr schnell abgekühlt werden, was am besten dadurch geschieht, dass man vermit-

telst des Löthrohrs einen kalten Luftstrom auf sie bläst; bei allmählichem Erkalten findet oft wieder eine geringe Oxydation statt. — Die durch Reduction bewirkten Reactionen können sehr oft leichter als durch langes Blasen mit der innern Flamme dadurch hervorgebracht werden, dass man zu der noch heissen geschmolzenen Perle ein sehr kleines Stück metallischen Zinns setzt, und dann die Perle auf einen Augenblick noch einmal erhitzt. — Die Oxyde, welche nur schwer reducirt und nicht in eine andere Oxydationsstufe verwandelt werden können, zeigen in beiden Flammen gewöhnlich dieselben Erscheinungen.

Viele Oxyde geben mit Phosphorsalz farblose Perlen; wenn aber eine grosse Menge davon angewandt worden ist, so wird die Perle nach dem Erkalten sehr oft emailweiss. Viele Metalloxyde geben aber auch mit Phosphorsalz eine gefärbte Perle, und für diese besonders ist diess Salz ein vortreffliches Reagens. Die Farbe dieser Perlen ist häufig verschieden, je nachdem die Behandlung in der äussern oder innern Flamme geschah. Wenn viel von einer Substanz aufgelöst worden ist, erscheint die Perle oft so dunkel, dass sie nicht gut erkannt werden kann, sie muss dann vor dem Erstarren mit Hülfe einer Zange plattgedrückt werden.

Es ist schwierig, die Farbe einer durch ein Metalloxyd gefärbten Perle richtig zu benennen. Sie hängt auch von der grössern oder geringern Menge der aufgelösten Substanz ab, und sehr oft auch davon, ob die Perle noch warm oder schon ganz erkaltet ist. Manche Farben erscheinen auch bei Kerzenlicht ganz anders, als beim Tageslicht, wie z. B. die, welche Kobaltoxyd den Flüssen mittheilt.

a) Farben der Phosphorsalzperlen, die in der äussern Flamme behandelt worden sind.

Farblose Gläser entstehen durch: Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia, Beryllerde, Thorerde, Yttererde, Zirkonerde, die jedoch alle, wenn zu viel von ihnen hinzugesetzt ist, dem Glase nach dem Erkalten eine milchweisse Farbe ertheilen; — ferner durch Alaunerde, Mo-

lybdänsäure, welche indessen eine Perle gibt, die sich oft ins Grünliche zieht; durch Wolframsäure und Antimonoxyd, welche beide jedoch ein mehr ins Gelbe ziehendes Glas geben; — durch tellurige Säure, Tantal säure, Pelopsäure, Niobsäure, Titansäure, Zinkoxyd, Lanthanoxyd, Cadmiumoxyd, Bleioxyd, von denen die vier letzten, wenn sie in grösserer Menge zugesetzt werden, Perlen geben, die nach dem Erkalten milchweiss sind; — und durch Zinnoxid, das sich indessen nur in geringer Menge auflöst.

Grüne Gläser geben: Chromoxyd, Uranoxyd und Kupferoxyd. Letzteres Glas ist bei der Abkühlung mehr blau.

Gelbe Gläser geben: Silberoxyd und Wismuthoxyd, welches letztere ein Glas gibt, das bei der Abkühlung beinahe farblos ist; ferner Vanadioxid.

Rothe Gläser geben: Ceroyd, Eisenoxyd und Nickeloxyd, deren Farbe aber beim Erkalten sehr abnimmt. Das letztere Glas ist beim Erkalten mehr gelblich.

Blaues Glas gibt: Kobaltoxyd.

Violette Gläser geben: Manganoxyd und Didymoxyd.

B) Farben der Phosphorsalzperlen, die in der innern Löthrohrflamme behandelt worden sind.

Farblose Gläser geben: Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia, Beryllerde, Thorerde, Yttererde, Zirkonerde, Alaunerde, Tantal säure, Zinkoxyd, Cadmiumoxyd, Zinnoxid, alle wie in der äussern Flamme; ferner Ceroyd und Manganoxyd.

Grüne Gläser geben: Molybdänsäure, Chromoxyd, Vanadinoxid, Uranoxyd und Eisenoxyd, letzteres jedoch nur bei einer gewissen Menge des Oxyds und bei nicht völligem Erkalten.

Rothe Gläser geben: Eisenhaltige Wolframsäure, eisenhaltiges Antimonoxyd, eisenhaltige

Titansäure, eisenhaltige Pelopsäure, eisenhaltige Niobsäure, Nickeloxyd, welches letztere ein Glas gibt, dessen Farbe beim Erkalten schwächer wird; — ebenso Eisenoxyd, wenn das Glas nicht zu wenig Oxyd enthält.

Braune oder braunrothe Gläser geben: Kupferoxyd und auch Pelopsäure, letztere jedoch mit einem Stich ins Violette; die braune Farbe kann jedoch nur auf Kohle leicht hervorgebracht werden.

Blaue Gläser geben: Kobaltoxyd, Wolframsäure und Niobsäure.

Violettes Glas gibt: Titansäure.

Graue Gläser geben: tellurige Säure, Wismuthoxyd, Bleioxyd und Silberoxyd, alle wegen des reducirten Metalls.

3) **Behandlung der Substanzen mit Borax.** Beim Schmelzen mit Borax werden fast alle Substanzen aufgelöst, doch sind einige darin leichter auflöslich als andere. Auch hier geschieht die Behandlung am besten auf Platindrath, und nur bei Anwendung von Zinn nimmt man besser Kohle als Unterlage. Die Metalloxyde lösen sich zwar meistens mit denselben Farben in Borax, wie in Phosphorsalz, auf, doch finden hiebei mehrere Ausnahmen statt, wodurch gerade gewisse Substanzen erkannt werden. Bei der Behandlung der Körper mit Borax entstehen dieselben Verschiedenheiten durch die äussere und innere Flamme, wie bei der Behandlung mit Phosphorsalz. Die Auflösungen einiger Substanzen in Borax haben die Eigenschaft, auch nach dem Abkühlen klare Gläser zu geben, selbst wenn die Substanzen in grösserer Menge darin aufgelöst sind; aber durch Flattern mit der äussern Flamme werden sie undurchsichtig und emailartig. Durch langes Blasen können die emailartigen Gläser wieder klar geblasen werden. Diess ist für einige Substanzen charakteristisch. Bei der Auflösung der Substanzen in Phosphorsalz findet diess weit seltener statt. Die meisten Oxyde bilden mit dem Borax, wie mit dem Phosphorsalz, farblose Perlen.

a) Farben der Boraxperlen, die in der äussern Flamme behandelt worden sind.

Farblose Gläser geben: Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia, Beryllerde, Yttererde, Zirkonerde, Lanthanoxyd, Tantal säure, Pelopsäure, Niobsäure, Titansäure, Zinkoxyd, Cadmiumoxyd, Silberoxyd, deren Auflösungen in Borax sämmtlich, wenn dieser viel davon erhält, durch Flattern unklar werden, Alaunerde, Thorerde, Kieselsäure, tellurige Säure, Wismuthoxyd, Antimonoxyd, Wolframsäure, Molybdänsäure, Zinnoxid, welches nur in geringer Menge in Borax auflöslich ist.

Grüne Gläser geben: Chromoxyd (in der Wärme ist es gelb oder dunkelroth) und Kupferoxyd (beim Abkühlen mit einem Stich ins Blaue).

Gelbe Gläser geben: Vanadinoxid, Uranoxyd und Bleioxyd, dessen Glas bei der Abkühlung beinahe farblos ist.

Rothe Gläser geben: Ceroyd, dessen Glas unklar geflattert werden kann, Eisenoxyd und Nickeloyd deren Gläser alle durch Erkalten heller und oft sogar farblos werden können.

Blaues Glas gibt: Kobaltoxyd.

Violette Gläser geben: Manganoxyd und Didymoxyd.

b) Farben der Boraxperlen, die in der innern Flamme behandelt worden sind.

Farblose Gläser geben: Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia, Beryllerde, Yttererde, Zirkonerde, Lanthanoxyd, Tantal säure, Pelopsäure, Zinkoxyd, Cadmiumoxyd, sowie Alaunerde, Thorerde, Kieselsäure, Zinnoxid, alle wie in der äussern Flamme; ferner Ceroyd, Manganoxyd.

Grüne Gläser geben: Chromoxyd, Vanadinoxid, Uranoxyd und Eisenoxyd.

Gelbes Glas giebt: Wolframsäure.

Braune oder braunrothe Gläser geben: Molybdänsäure und Kupferoxyd.

Blaues Glas gibt: Kobaltoxyd.

Violette Gläser geben: Titansäure, deren Glas unklar geflattert werden kann, und Niobsäure, deren Perle eigentlich blaulichgrau ist.

Graue Gläser geben: Antimonoxyd, tellurige Säure, Nickeloxyd, Wismuthoxyd und Silberoxyd, alle wegen reducirten Metalles.

Aus dieser Uebersicht erhellet, dass die Oxyde, welche mit dem Phosphorsalz und mit dem Borax gefärbte Perlen bilden, nicht miteinander verwechselt werden können, denn es giebt nicht zwei von ihnen, die mit beiden Reagentien und in der äussern und innern Flamme dieselben Farben liefern. Auch wenn zwei oder selbst mehrere dieser Oxyde in einer zu untersuchenden Substanz vorkommen, so kann die Gegenwart derselben in den meisten Fällen erkannt werden, wenn man die Substanz mit Phosphorsalz, sowie mit Borax in der innern und äussern Flamme behandelt.

4) Nur in wenigen Fällen benutzt man, ausser den erwähnten Reagentien, noch einige andere, aber nur zur Auffindung gewisser Substanzen. Diese Reagentien sind besonders:

a) Salpetersaure Kobaltauflösung in nicht zu concentrirtem Zustande. Sie dient zur Auffindung der Alaunerde, welche davon blau, und der Magnesia, welche dadurch blassroth gefärbt wird. (Phosphorsaure Magnesia erhält davon eine violette Farbe.) Auch Metalloxyde, aber nur solche von weisser Farbe, können durch Kobaltauflösung erkannt werden, namentlich Zinkoxyd, Zinnoxid, Antimonsäure und Titansäure, welche resp. grün, blaulichgrün oder gelblichgrün werden. — Wenn man daher ein weisses Pulver, welches sich durch Erhitzen nicht verändert, seiner Zusammensetzung nach untersuchen will, so ist anzurathen, wenn man eine nicht zu geringe Menge davon zur Verfügung hat, etwas davon, und zwar vor der Behandlung mit den drei

Hauptreagentien (Soda, Phosphorsalz und Borax), der Einwirkung der Kobaltauflösung zu unterwerfen.

b) Zinn in metallischem Zustande. Werden die Perlen von Borax oder Phosphorsalz im flüssigen Zustande mit Stanniol berührt, oder bringt man zur flüssigen Perle ein sehr kleines Stückchen abgeschabtes Zinn, so erfolgen dadurch Reductionen der Oxyde entweder zu Metall oder zu niedrigeren Oxydationsstufen, wodurch gewisse Oxyde leicht erkannt werden können. Man beurtheilt das Resultat des Versuches entweder nach der Berührung der heissen Perle mit Zinn, oder man bläst, aber nur einen Augenblick, mit der innern Flamme auf die Perle. Will man eine Boraxperle mit Zinn behandeln, so wählt man Kohle zur Unterlage; eine Phosphorsalzperle kann auch auf Platindraht mit Zinn behandelt werden, sie muss aber im heissen Zustande vom Platindraht abgestossen und auf eine Porcellanschale geworfen werden. Wegen der Leichtflüssigkeit des Phosphorsalzes gelingt bei demselben dies besser als beim Boraxglase.

Da das Zinn nur wenige Oxyde reducirt, so können nach der Reduction die nicht reducirten erkannt werden. So kann eine sehr kleine Menge von Kobaltoxyd im Nickeloxycyd in der Boraxperle aufgefunden werden, wenn letzteres durch Zinn reducirt worden ist; es tritt dann die blaue Farbe des Kobaltoxyds unzweideutig hervor. — Eisenoxycyd gibt, wenn es in bedeutender Menge in Borax oder in Phosphorsalz aufgelöst worden ist, nur durch Reduction mit Zinn eine grüne oder farblose Perle. Bei der eisenhaltigen Wolframsäure und der eisenhaltigen Titansäure in Phosphorsalz gelöst, verschwindet daher durch Behandlung mit Zinn die rothe Farbe, und man erhält eine blaue oder violette Perle. Da Uranoxycyd in Phosphorsalz aufgelöst in der innern Flamme, mit oder ohne Zusatz von Zinn, eine dunkelgrüne Perle gibt, so zeichnet es sich dadurch hinreichend vom Eisenoxycyd aus. Auch wenn eine Manganverbindung in bedeutender Menge in Borax aufgelöst worden ist, so hält es schwer, dieselbe ohne Hülfe des Zinns in der innern Flamme farblos zu

erhalten. — Wismuthoxyd und Antimonoxyd können in einer Phosphorsalzperle in sehr kleinen Mengen auf keine Weise besser gefunden werden, als dass man sie durch Zinn reducirt; bei der Abkühlung zeigt sich dann eine graue oder schwarze Farbe in der Perle.

Da man nun durch die Anwendung des metallischen Zinns in vielen Fällen Aufklärung über die Anwesenheit mancher Bestandtheile in Stoffen (nachdem man sie in Borax und Phosphorsalz aufgelöst hat) erhalten kann, so muss man jede Substanz, nachdem sie in den beiden erwähnten Reagentien aufgelöst und die Erscheinungen beobachtet hat, welche sie mit derselben hervorbringen, noch mit Zinn prüfen, das man mit den Perlen in Berührung bringt, die man mit Borax und Phosphorsalz erzeugt hat.

b) Flussspath im gepulverten Zustande. Nur einige unlösliche oder schwerlösliche schwefelsaure Salze, schwefelsaurer Kalk, schwefelsaurer Strontian und schwefelsaurer Baryt geben mit dem Flussspath schmelzbare Doppelverbindungen. Die Behandlung geschieht auf Kohle, und man erhält farblose Perlen, die beim Erkalten emailweiss werden. — Umgekehrt kann daher z. B. der Gyps zur Erkennung des Flussspaths dienen; doch zeigen Fluorstrontium und Fluorbaryum dasselbe Verhalten wie der Flussspath.

d) Kupferoxyd. Wenn man in einer Verbindung einen Gehalt von Chlor, Brom oder Jod vermuthet, so behandelt man sie mit Kupferoxyd und Phosphorsalz vor dem Löthrohre. Die Perle umgibt sich dann bei Gegenwart von Chlor mit einer schönen blauen, bei Gegenwart von Brom mit einer blaugrünen, bei Gegenwart von Jod mit einer smaragdgrünen Flamme.

e) Wenn man mit Soda auf Kohle schwer schmelzbare Oxyde zu einem Metallpulver reducirt hat, das man durch Abschlämmung der Kohle erhält, so kann man durch eine Magnetenadel probiren, ob sie derselben folgen; in diesem Falle ist das erhaltene Metallpulver entweder Eisen, Nickel oder Kobalt.

Ausserdem haben mehrere Silicate die Eigenschaft, magnetisch zu werden, wenn sie vor dem Löthrohre geschmolzen worden sind. Es ist diess für diese Silicate characteristisch, und daher bei Löthrohrversuchen anzurathen, die eisenhaltigen Silicate, nachdem man ihre Schmelzbarkeit ermittelt hat, auf ihre magnetischen Eigenschaften zu prüfen. Von den in der Natur vorkommenden Silicaten haben besonders folgende diese Eigenschaft: Magnesiaglimmer (z. B. der grüne von Miask); — Granat, aber nur die sogenannten Kalkeisengranate ($3\text{CaO} + \text{SiO}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_3$); man kann dieselben dadurch bestimmt von dem Eisenthongranaten ($3\text{FeO} + \text{SiO}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_3$) unterscheiden, die nach dem Schmelzen keine magnetische Kugel geben; — Lievrit; — Hornblende und Augit, in den meisten ihrer schwarzen Abänderungen. — Auch unter den Eisensilikaten der Schlacken finden sich mehrere, welche nach dem Schmelzen magnetisch werden.

Fünfter Abschnitt.

Anleitung zur qualitativen Untersuchung von Verbindungen, welche in Wasser löslich sind, und nur aus einer Base verbunden mit einer Säure, oder aus einem Metalle verbunden mit einem nicht metallischen Körper bestehen, und deren Bestandtheile sich unter den folgenden befinden.

Basen.

- | | |
|---------------|-------------------|
| 1) Kali. | 8) Alaunerde. |
| 2) Natron. | 9) Chromoxyd. |
| 3) Ammoniak. | 10) Manganoxydul. |
| 4) Baryt. | 11) Zinkoxyd. |
| 5) Strontian. | 12) Kobaltoxyd. |
| 6) Kalk. | 13) Nickeloxyd. |
| 7) Magnesia. | 14) Eisenoxydul. |

Basen,

- | | |
|------------------|------------------------|
| 15) Eisenoxyd. | 21) Quecksilberoxydul. |
| 16) Cadmiumoxyd. | 22) Quecksilberoxyd. |
| 17) Bleioxyd. | 23) Goldoxyd. |
| 18) Wismuthoxyd. | 24) Zinnoxydul. |
| 19) Kupferoxyd. | 25) Zinnoxyd. |
| 20) Silberoxyd. | 26) Antimonoxyd. |

Säuren und nicht metallische Körper.

- | | |
|--------------------|-----------------|
| 1) Schwefelsäure. | 5) Arsensäure. |
| 2) Salpetersäure. | 6) Chromsäure. |
| 3) Phosphorsäure. | 7) Borsäure. |
| 4) Arsenige Säure. | 8) Kohlensäure. |

oder

- | | |
|---------------|--|
| 9) Chlor. | } welche in den zu untersuchenden Substanzen mit einem Metalle der genannten Basen verbunden sind. |
| 10) Schwefel. | |

Wenn man eine Substanz auf nassem Wege untersuchen will, so muss man zuerst prüfen, ob sie ganz, theilweise oder gar nicht vom Wasser aufgelöst wird. Aus der später folgenden Anleitung für die Untersuchung der im Wasser nicht löslichen Substanzen wird sich ergeben, dass die Analyse der im Wasser löslichen Substanzen in vielen Theilen weit einfacher und leichter ist, als die von in Wasser unlöslichen.

Man überzeugt sich sehr leicht von der Auflöslichkeit und der Unauflöslichkeit der zu untersuchenden Substanz im Wasser, wenn man etwa 10 Gran davon in einem Reagensglase erst mit destillirtem Wasser schüttelt, und wenn dadurch keine vollständige Auflösung erfolgt, das Ganze über der Weingeistlampe erwärmt. Erfolgt auch dann noch keine

merkliche Auflösung, so filtrirt man etwas ab, und verdampft einige Tropfen davon vorsichtig auf einem Platinblech. Erhält man dadurch einen starken Rückstand, so ist die Substanz theilweise im Wasser löslich; erhält man keinen Rückstand, so ist sie darin unlöslich.

Bisweilen bleibt auf dem Platinblech ein geringer Rückstand. In diesem Falle ist entweder in der Substanz ein in Wasser sehr schwer löslicher, aber nicht vollkommen unlöslicher Bestandtheil, oder die Substanz ist in Wasser unlöslich, aber nicht sehr rein.

Ist die Substanz sehr schwer löslich, wie z. B. schwefelsaurer Kalk, so begeht man keinen Fehler, wenn man das, was sich aufgelöst hat, wie eine in Wasser lösliche Verbindung, oder die Substanz wie eine in Wasser und in Säuren schwer lösliche nach den gegebenen Anleitungen untersucht.

Für Anfänger ist mehr der zweite Umstand, nämlich die nicht völlige Reinheit der zu untersuchenden Substanzen, häufiger eine Ursache zu Täuschungen, da man erst durch Übung unterscheiden lernt, welche Bestandtheile in einer gegebenen Substanz wesentliche sind, und welche wohl nur als Verunreinigung einen unwesentlichen, nur in geringer Menge vorhandenen Gemengtheil ausmachen.

Es ist am zweckmässigsten, dass derjenige, welcher sich in der Analyse ausbilden will, anfangs nur solche Substanzen wählt, von denen er weiss, dass sie eine einfachere Zusammensetzung haben, und dass er erst später zu complicirten Verbindungen übergeht. Auch muss sich der Anfänger erst mit den häufiger vorkommenden Körpern bekannt machen, ehe er zu den seltenern übergeht. Der gegenwärtige und die beiden folgenden Abschnitte enthalten daher Anleitungen zur Analyse einfacher Verbindungen, deren Bestandtheile nicht zu den seltenen gehören.

Nicht alle der S. 56—57 angeführten Basen geben mit allen daselbst genannten Säuren und nicht metallischen Körpern in Wasser auflösliche Verbindungen.

Mit der Schwefelsäure bilden folgende Basen unlösliche, oder doch wenigstens sehr schwer lösliche Verbindungen, und können daher in den gegebenen Substanzen nicht zugegen seyn: Baryt, Strontian, Kalk, Chromoxyd, Bleioxyd, Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd. Durch Wasser werden zersetzt, indem durch dasselbe basische Salze niedergeschlagen werden, die Verbindungen der Schwefelsäure mit dem Wismuthoxyd, Quecksilberoxyd und Antimonoxyd. Unlöslich oder fast unlöslich in Schwefelsäure ist Goldoxyd. Die übrigen Basen bilden mit Schwefelsäure auflösliche Verbindungen (wenigstens im neutralen Zustande, indem einige basische Verbindungen unlöslich seyn können); einige von ihnen, wie z. B. das schwefelsaure Silberoxyd, sind zwar nicht sehr leicht löslich, doch nicht in einem solchen Grade, dass man sie zu den sehr schwer löslichen Salzen rechnen könnte.

Mit der Salpetersäure geben fast alle oben erwähnten Basen auflösliche Verbindungen, wenigstens im neutralen Zustande (unlöslich oder schwerlöslich sind einige wenige basisch-salpetersaure Salze). Nicht löslich in Salpetersäure sind das ^b Zinnoxid (nämlich das durch Salpetersäure erzeugte Oxyd, Fremy's Metazinnsäure) und das Antimonoxyd. Durch Wasser zersetzt werden die Verbindungen der Salpetersäure mit Wismuthoxyd, und selbst die mit Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd. Unlöslich in Salpetersäure ist das Goldoxyd.

Die Phosphorsäure, arsenige Säure und Arsensäure bilden eigentlich nur mit den Alkalien in Wasser lösliche Salze; nur eine Submodifikation der ^a Phosphorsäure (Metaphosphorsäure) kann auch mit den Alkalien Salze bilden, die in Wasser und selbst in Säuren unlöslich sind.

Die Chromsäure bildet leicht lösliche Salze mit dem Kali, Natron, Ammoniak, Kalk, der Magnesia, Alaunerde, dem Zinkoxyd, Manganoxydul, Eisenoxydul, Eisenoxyd, Kupferoxyd, während ihre basischen Verbindungen mit den soeben genannten eigentlichen Metalloxyden, sowie ihre Verbindungen mit den übrigen Basen schwer- oder unlöslich sind.

Die Verbindungen der Borsäure mit den Alkalien sind auflöslich; die mit den Erden und den Metalloxyden meistens nur schwerlöslich, nicht unlöslich.

Die Kohlensäure bildet ebenfalls nur mit den Alkalien auflösliche Verbindungen; mit den Erden und den Metalloxyden sind dieselben unlöslich.

Das Chlor bildet mit den meisten Metallen der obenerwähnten Basen auflösliche Verbindungen; unlöslich sind die Verbindungen desselben mit Silber und die mit dem Maximo Quecksilber, schwerlöslich ist die mit Blei. Die Oxyde dieser Metalle können daher auch nicht aufgelöst im Wasser bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure bestehen. Die Verbindungen des Chlors mit Wismuth und mit Antimon werden durch Wasser zersetzt und nur durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure oder von andern Säuren darin auflöslich gemacht. Auch die Verbindungen des Chlors mit dem Maximo Zinn giebt meistens mit Wasser eine milchige Auflösung, die indessen gewöhnlich durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure klar wird.

Nur mit den Metallen der Alkalien bildet der Schwefel in Wasser lösliche Verbindungen; die des Schwefels mit den Metallen der alkalischen Erden, namentlich mit dem Baryum und dem Strontium, sind im Wasser schwerlöslich, werden aber durch dasselbe zersetzt in die Hydrate der alkalischen Erden und in leichter lösliche höhere Schwefelungsstufen. Die Verbindungen mit den eigentlichen Metallen sind in Wasser unlöslich.

Die Untersuchung, welche man bei allen qualitativen Analysen einzuschlagen hat, zerfällt wesentlich in zwei Theile. Man sucht zuerst die Basen und dann die Säuren zu finden, oder umgekehrt. Die Auffindung der Basen gründet sich vorzüglich auf das verschiedene Verhalten derselben gegen Schwefelwasserstoff.

1) Gang der Analyse, um die Base oder das Metall zu finden.

A. Man macht einen Theil der concentrirten Auflösung der Substanz in Wasser etwas sauer. Am besten geschieht diess durch einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure; nur wenn Silberoxyd oder Quecksilberoxydul, oder auch eine grosse Menge Bleioxyd und auch Wismuth vorhanden ist (was man daran erkennen kann, dass dann die Chlorwasserstoffsäure einen weissen Niederschlag erzeugt), nimmt man verdünnte Salpetersäure*). Zu der Auflösung setzt man so viel Schwefelwasserstoffwasser, dass sie deutlich darnach riecht. Entsteht dadurch keine Fällung, so ist die Base eine von No. 1 bis Nr. 14 (S. 56); entsteht hingegen eine Fällung, so gehört sie zu den Basen von Nr. 15 bis Nr. 26, und sie ist entweder Eisenoxyd, Cadmiumoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, Goldoxyd, Zinnoxid, Zinnoxid, oder Antimonoxyd.

a) Ist die durch Schwefelwasserstoffwasser entstandene Fällung schwarz, so ist die Base eine von Nr. 17 bis 23, also entweder Bleioxyd, Wismuth, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd oder Goldoxyd. Um diese von einander zu unterscheiden, macht man folgende Versuche:

α) Man setzt zu einem kleinen Theile der aufgelösten Verbindung Ammoniak. Wird sie davon tief blau gefärbt, ohne dass, wenn ein Uebermaass von Ammoniak hinzugefügt worden ist, eine bleibende Fällung entsteht, so ist die Base Kupferoxyd. — In der schwach angesäuerten Auflösung der Verbindung erzeugt dann Kaliumeisencyanür einen rothbraunen Niederschlag, und ein

*) Entsteht bei dem Ansäuern ein Brausen, so kann Kohlensäure oder Schwefel zugegen seyn; hat das dabei entweichende Gas keinen Geruch, so ist es Kohlensäure, riecht es hingegen nach Schwefelwasserstoff, so zeigt diess die Gegenwart eines löslichen Schwefelmetalls an.

- blankes Bisen überzieht sich darin mit einer Haut von metallischem Kupfer.
- β) Man verdünnt einen Theil der sehr concentrirten Auflösung der Verbindung, nachdem zu ihr einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure gefügt worden sind, mit Wasser. Entsteht dadurch eine milchige Trübung und ein weisser Niederschlag, der durch weitem Zusatz von Wasser nicht verschwindet, so ist die Base Wismuthoxyd. — In der reinen Auflösung der Verbindung erzeugt dann Kalilauge einen weissen permanenten Niederschlag, verdünnte Schwefelsäure keine Trübung, und die trockne Verbindung giebt durch Behandlung mit Soda auf Kohle spröde Metallkörner, während die Kohle gelb beschlagen wird.
- γ) Man setzt zu einem Theile der Auflösung einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure. Entsteht dadurch ein weisser Niederschlag, der durch viel Wasser nicht wieder verschwindet, so ist die Base entweder Silberoxyd oder Quecksilberoxydul. Diese beiden Basen unterscheidet man durch folgende Versuche:
- αα) Zu einem Theile der Auflösung der Verbindung setzt man einige Tropfen Ammoniak. Entsteht dadurch ein schwarzer Niederschlag, der durch eine grössere Menge Ammoniak nicht wieder verschwindet, sondern nur minder schwarz wird, so ist die Base Quecksilberoxydul. — Die trockne Verbindung giebt dann, wenn man sie mit Soda vermengt in einer unten geschlossenen Glasröhre erhitzt, ein graues Sublimat von metallischem Quecksilber.
- ββ) Entsteht hingegen in der Auflösung durch einige Tropfen Ammoniak ein brauner Niederschlag, der durch grössern Zusatz von Ammoniak leicht verschwindet, oder entsteht in der Auflösung, besonders wenn sie sauer ist, durch Ammoniak kein Niederschlag, so ist die Base Silberoxyd. — Der oben durch Chlorwasserstoff-

säure erzeugte weisse Niederschlag wird dann am Tageslichte sehr bald grau.

- d) Man setzt zu einem Theile der nicht angesäuerten Auflösung Kalilauge im Ueberschuss. Entsteht dadurch ein gelber Niederschlag, so ist die Base Quecksilberoxyd. — Die trockne Verbindung verhält sich dann gegen Soda in der Hitze wie das Quecksilberoxydul ($\gamma, \alpha\alpha$), und die Auflösung giebt mit wenig Schwefelwasserstoff einen Niederschlag, der nach dem Umschütteln weiss erscheint und erst durch ein Uebermass des Reagens rein schwarz wird.
- e) Man setzt zu einem Theile der Auflösung eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul. Entsteht dadurch ein brauner Niederschlag, der beim Reiben goldfarbig wird, so ist die Base Goldoxyd. — Die Auflösung der Verbindung giebt dann mit Zinnchlorür eine purpurrothe Färbung und einen ebenso gefärbten Niederschlag, und mit Oxalsäure eine grünlich-schwarze Färbung, welche sich später unter Abscheidung von metallischem Golde aufhellt.
- f) Man setzt zu der aufgelösten Verbindung etwas verdünnte Schwefelsäure, oder die Auflösung eines schwefelsauren Salzes. Entsteht dadurch ein weisser Niederschlag, so ist die Base Bleioxyd. — In der reinen Auflösung der Verbindung erzeugt dann Kalilauge einen weissen im Uebermaasse des Fällungsmittels auflöselichen Niederschlag, und die trockne Verbindung giebt bei der Behandlung mit Soda auf Kohle dehnbare Metallkörner, während die Kohle gelb beschlagen wird.
- b) Ist die mit Schwefelwasserstoffwasser entstandene Fällung milchig weiss, so ist die Base Eisenoxyd. — In der etwas angesäuerten Auflösung der Verbindung erzeugt dann Kaliumeisencyanid einen dunkelblauen Niederschlag, Kaliumschwefelcyanid eine blutrothe Färbung, Ammoniak einen rothbraunen Niederschlag*).

*) Aehnlich wie das Eisenoxyd verhält sich die Chromsäure gegen Schwefelwasserstoff, doch werden die Auflösungen der chromsauren Alkalien durch

c) Ist die mit Schwefelwasserstoffwasser entstandene Fällung gelb, so ist die Base Zinnoxid oder Cadmiumoxyd. Um diese beiden Basen von einander zu unterscheiden, macht man folgende Versuche:

α) Zu einem Theile der Auflösung setzt man Ammoniumsulphid (ist die Auflösung sauer, so muss sie vorher durch Ammoniak neutralisirt werden). Entsteht dadurch ein gelber, im Uebermaasse des Reagens unlöslicher Niederschlag, so ist die Base Cadmiumoxyd. — Die reine Auflösung der Verbindung giebt dann mit Ammoniak einen weissen, im Uebermaasse des Ammoniaks löslichen Niederschlag, und die trockne Verbindung giebt, mit Soda auf Kohle erhitzt, einen braunen Beschlag.

β) Löst sich der unter α) erzeugte gelbe Niederschlag im Uebermaasse des Ammoniumsulphids wieder auf, so ist die Base Zinnoxid. — Die trockne Substanz giebt dann durch Behandeln mit Soda nebst ein wenig Borax auf Kohle dehnbare Metallkörner, ohne dass dabei die Kohle beschlagen wird.**)

d) Ist die mit Schwefelwasserstoffwasser entstandene Fällung dunkelbraun, so ist die Base Zinnoxidul. — Die reine Auflösung der Verbindung giebt dann mit Goldchlorid eine purpurrothe Färbung und einen ähnlich gefärbten Niederschlag.

e) Ist die mit Schwefelwasserstoffwasser entstandene Fällung orangeroth, so ist die Base Antimonoxyd. — Die

Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser anfangs nur opalisirend und erst nach einigem Stehen milchig, und von Kaliumeisencyanür, Kaliumschwefelcyanid und Ammoniak nicht verändert. Man sehe weiter unten bei den Säuren.

**) Aehnlich wie das Zinnoxid verhält sich die arsenige Säure gegen Schwefelwasserstoff und Ammoniumsulphid. Das gebildete Schwefelarsen ist aber auch schon in reinem Ammoniak leicht löslich, in der Hitze flüchtig und entwickelt beim Erhitzen mit Soda auf Kohle einen knoblauchähnlichen Geruch. — Arsensäure wird von Schwefelwasserstoff ebenfalls gefällt; jedoch entsteht der Niederschlag niemals sogleich, sondern erst nach längerem Stehen der Flüssigkeit, ist blassgelb, übrigens aber in seinem Verhalten dem aus arsenigsäuren Verbindungen entstehenden Niederschlage gleich. Man sehe weiter unten bei den Säuren.

trockne Verbindung wird dann mit Soda auf Kohle zu Metall reducirt, welches einen dicken weissen Rauch entwickelt, die Kohle weiss beschlägt und sich beim Erkalten mit einem Netze von Krystallen umgiebt.

B. Giebt die sauregemachte Auflösung der zu untersuchenden Substanz keinen Niederschlag mit Schwefelwasserstoffwasser, ist also die Base nicht eine von Nr. 15 bis Nr. 26, so setzt man zu der neutralen Auflösung der Verbindung Ammoniumsulphid (ist die Auflösung sauer, so muss sie vorher mit Ammoniak neutralisirt werden). Entsteht dadurch ein Niederschlag, so ist die Base eine von Nr. 8 bis Nr. 14, und gehört nicht zu denen von Nr. 1 bis Nr. 7, sie ist also entweder Alaunerde, Chromoxyd, Manganoxydul, Zinkoxyd, Kobaltoxyd, Nickeloxyd oder Eisenoxydul. Von diesen 7 Basen fallen jedoch die beiden erstgenannten nicht als Schwefelmetalle, sondern als Oxydhydrate nieder.

a) Ist die durch Ammoniumsulphid entstandene Fällung schwarz, so ist die Base eine von Nr. 12 bis Nr. 14. Um diese drei Basen, Kobaltoxyd, Nickeloxyd und Eisenoxydul, von einander zu unterscheiden, macht man folgende Versuche:

α) Zu einem Theile der Auflösung setzt man eine Auflösung von kohlen-saurem Kali oder Natron. Entsteht dadurch ein Niederschlag, der zuerst fast weiss, später grün, und endlich auf der Oberfläche braunroth wird, so ist die Base Eisenoxydul. — Die trockne Verbindung oder auch ihre Auflösung nimmt dann beim Zusatz von Salpetersäure eine braunschwarze Farbe an, und die Auflösung der Verbindung giebt mit Kaliumeisencyanid einen dunkelblauen Niederschlag.

β) Ist der durch kohlen-saures Kali oder Natron erzeugte Niederschlag schmutzigroth, so ist die Base Kobaltoxyd. — Die trockne Verbindung ertheilt dann einer Perle von Borax oder Phosphorsalz eine blaue Farbe.

γ) Ist der durch kohlen-saures Kali oder Natron erzeugte

Niederschlag apfelgrün, so ist die Base Nickeloxyd. — Die Auflösung der Verbindung giebt dann mit Ammoniak eine unbedeutende grüne Trübung, die durch ein Uebermaass des Reagens sogleich wieder verschwindet, und die Flüssigkeit besitzt nun eine schöne blaue Farbe mit einem Stich ins Violette. In dieser blauen ammoniakalischen Auflösung erzeugt Kalilauge einen apfelgrünen Niederschlag:

b) Ist die durch Ammoniumsulphid entstandene Fällung fleischroth, so ist die Base Manganoxydul. — Die trockne Verbindung nimmt dann beim Schmelzen mit Soda auf Platinblech eine grüne Farbe an. Die aufgelöste Verbindung nimmt auf Zusatz von braunem Bleisuperoxyd und Salpetersäure eine purpurrothe Farbe an; doch ist zur Hervorbringung dieser Reaction die Abwesenheit der Chlorwasserstoffsäure erforderlich.

c) Ist die durch Ammoniumsulphid entstandene Fällung grünlich, so ist die Base Chromoxyd. — Die trockne Verbindung ertheilt dann einer Perle von Borax oder Phosphorsalz eine smaragdgrüne Farbe.

d) Ist die durch Ammoniumsulphid entstandene Fällung weiss, so ist die Base Zinkoxyd oder Alaunerde. Um diese beiden Basen von einander zu unterscheiden, macht man folgende Versuche:

a) Zu einem Theile der Auflösung setzt man Ammoniak. Entsteht dadurch ein weisser Niederschlag, der durch ein Uebermaass des Reagens wieder verschwindet, so ist die Base Zinkoxyd. — Die trockne Verbindung nimmt dann, wenn man sie auf Kohle mit salpetersaurer Kobaltlösung befeuchtet und erhitzt, eine grüne Farbe an. Wird sie mit Soda gemengt auf Kohle durch die innere Löthrohrflamme erhitzt, so beschlägt die Kohle mit einem Anfluge, der noch heiss gelb, nach dem Erkalten aber weiss erscheint. Der in der Auflösung durch Ammoniumsulphid erzeugte weisse Niederschlag löst sich nicht in Ammoniak, auch nicht in Kalilauge auf.

β) Löst sich der durch Ammoniak entstandene weisse Niederschlag in einem Uebermaasse des Reagens nicht wieder auf, so ist die Base Alaunerde. — Die trockne Verbindung nimmt dann, wenn man sie auf Kohle mit salpetersaurer Kobaltlösung befeuchtet und erhitzt, eine blaue Farbe an. Der in der Auflösung durch Ammoniumsulphid erzeugte weisse Niederschlag löst sich, sowie der durch Ammoniak erzeugte, in Kalilauge auf.

C. Giebt weder die sauer gemachte Auflösung der Verbindung mit Schwefelwasserstoffwasser, noch die neutrale mit Ammoniumsulphid Niederschläge, so gehört die Base nicht zu denen von Nr. 8 bis Nr. 26, sondern zu denen von Nr. 1 bis Nr. 7, ist also Kali, Natron, Ammoniak, Baryt, Strontian, Kalk oder Magnesia. Man setzt zu einem Theile der neutralen Auflösung eine Auflösung von kohlen-saurem Kali oder Natron. Entsteht dadurch ein weisser Niederschlag, so ist die Base eine von Nr. 4 bis Nr. 7, und gehört nicht zu denen von Nr. 1 bis Nr. 3.

a) um die vier Basen von Nr. 4 bis Nr. 7, Baryt, Strontian, Kalk und Magnesia, von einander zu unterscheiden, setzt man zu der neutralen Auflösung der Verbindung Ammoniak im Ueberschuss. Entsteht dadurch ein weisser flockiger Niederschlag, so ist die Base Magnesia. (Es ist indessen hierbei zu bemerken, dass, wenn die Auflösung nicht neutral sondern sauer ist, oder wenn sie ammoniakalische Salze enthält, kein Niederschlag durch Ammoniak entsteht, wenn auch die Base Magnesia ist). — Wenn (wegen der so eben angeführten Ursachen) durch Ammoniak kein Niederschlag entstanden ist, so erkennt man, bei Abwesenheit der drei folgenden Basen (Baryt, Strontian und Kalk), die Gegenwart der Magnesia sicher an dem weissen, pulverigen Niederschlage, der in der Auflösung der Verbindung, nach dem Uebersättigen mit Ammoniak, auf Zusatz von phosphorsaurem Natron hervorgebracht wird. Auch nimmt dann die

Substanz nach dem Befeuchten mit salpetersaurer Kobaltsolution auf Kohle und Glühen eine blassrothe Farbe an.

b) Um die drei Basen, Baryt, Strontian, und Kalk, die aus der neutralen Auflösung durch Ammoniak nicht gefällt werden, von einander zu unterscheiden, macht man folgende Versuche:

- α) Zu der concentrirten Auflösung der Verbindung setzt man eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Kalk. Entsteht dadurch sogleich ein weisser Niederschlag, so ist die Base Baryt. — Die Auflösung giebt dann auch mit Kieselfluorwasserstoffsäure einen weissen, und mit chromsaurem Strontian einen hellgelben Niederschlag.
- β) Entsteht durch eine Auflösung von schwefelsaurem Kalk erst nach einiger Zeit ein Niederschlag, so ist die Base Strontian. — Die Auflösung giebt dann weder mit Kieselfluorwasserstoffsäure, noch mit chromsaurem Strontian eine Trübung.
- γ) Entsteht durch eine Auflösung von schwefelsaurem Kalk gar kein Niederschlag, so ist die Base Kalk. — Die neutrale Auflösung wird dann durch Oxalsäure sogleich stark weiss getrübt. Auch entsteht sogleich ein Niederschlag, wenn man der Auflösung erst Schwefelsäure und dann Alkohol hinzufügt.

D) Giebt weder die sauer gemachte Auflösung der Verbindung mit Schwefelwasserstoffwasser, noch die neutrale mit Ammoniumsulfid und mit kohlsaurem Kali oder Natron Niederschläge, so gehört die Base nicht zu denen von Nr. 4 bis Nr. 26, sondern zu denen von Nr. 1 bis Nr. 3, sie ist also Kali, Natron oder Ammoniak. Um diese drei Basen von einander zu unterscheiden, macht man folgende Versuche:

a) Man setzt zu der concentrirten Auflösung der Verbindung Kalilauge. Entsteht dadurch ein ammoniakalischer Geruch, und bilden sich um einen mit Essigsäure benetzten

Glasstab, wenn er über die Oberfläche der Flüssigkeit gehalten wird, weisse Nebel, so ist die Base Ammoniak.

b) Ist diess nicht der Fall, und entsteht durch Versetzen der concentrirten Auflösung der Verbindung mit einer concentrirten Auflösung von Weinsteinssäure bis zur deutlich sauren Reaction der Flüssigkeit, sogleich oder nach einigem Umrühren mit einem Glasstabe ein weisser krystallinischer Niederschlag, so ist die Base Kali. — Die trockne Verbindung ertheilt dann der äussern Löthrohrflamme eine violette Färbung.

c) Giebt die concentrirte Auflösung der Verbindung weder auf Zusatz von Kalilauge einen ammoniakalischen Geruch, noch auf Zusatz von Weinsteinssäure einen weissen krystallinischen Niederschlag, so ist die Base Natron. — Die trockne Verbindung ertheilt dann der äussern Löthrohrflamme eine starke, gelbe Färbung, und die concentrirte neutrale Auflösung derselben lässt auf Zusatz einer Auflösung von antimonsaurem Kali sogleich oder nach einigem Umrühren mit einem Glasstabe einen weissen, feinpulverigen Niederschlag fallen.

2) Gang der Analyse, um die Säure oder den nichtmetallischen Körper zu finden.

A) Man setzt zu einem Theile der concentrirten Auflösung der Verbindung Chlorwasserstoffsäure. Entsteht dadurch ein Brausen, so ist die Säure Kohlensäure, oder es ist auch Schwefel in der Auflösung mit einem Metalle der obengenannten Basen verbunden.

a) Hat das mit Brausen aus der Flüssigkeit entweichende Gas den bekannten Geruch des Schwefelwasserstoffs, so ist in der Auflösung ein Schwefelmetall.

b) Ist hingegen das mit Brausen entweichende Gas geruchlos, so ist die Säure Kohlensäure.

B) Entsteht durch Chlorwasserstoffsäure kein Brausen, so setzt man zu der neutralen concentrirten Auflösung der Verbindung eine Auflösung von Baryumchlorid. (Bei Gegenwart von Silberoxyd, Quecksilberoxydul oder Bleioxyd muss salpe-

tersaurer Baryt genommen werden.) Entsteht dadurch ein Niederschlag, so ist die Säure entweder Schwefelsäure, Phosphorsäure, arsenige Säure, Arsensäure, Chromsäure oder Borsäure.

a) Ist die durch Baryumchlorid entstandene Fällung hellgelb, so ist die Säure Chromsäure. — Die trockne Verbindung ertheilt dann einer Perle von Borax oder Phosphorsalz eine smaragdgrüne Färbung; die neutrale Auflösung der Verbindung geht durch Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure aus der gelben oder rothgelben Farbe unter Entwicklung von Chlorgas allmählig in die smaragdgrüne über, essigsäures Bleioxyd fällt die neutrale Auflösung schön gelb, und salpetersaures Quecksilberoxydul dieselbe roth.

b) Ist die durch Baryumchlorid entstandene Fällung weiss, so ist die Säure entweder Schwefelsäure, Phosphorsäure, arsenige Säure, Arsensäure oder Borsäure. Um diese fünf Säuren von einander zu unterscheiden, macht man folgende Versuche:

α) Man setzt zu dem durch Baryumchlorid erzeugten weissen Niederschlage Chlorwasserstoffsäure (war salpetersaurer Baryt angewandt worden, so nimmt man Salpetersäure); bleibt er unverändert, so ist die Säure Schwefelsäure. Löst er sich hingegen in der freien Säure und dem nachher zugesetzten Wasser auf, so ist die Säure Phosphorsäure, arsenige Säure, Arsensäure oder Borsäure. Um diese von einander zu unterscheiden, macht man folgende Versuche:

β) Man setzt zu einem Theil der gepulverten Verbindungen in einer Porcellanschale einige Tropfen concentrirte Schwefelsäure, hierauf Alkohol, und zündet diesen an. Brennt er, besonders beim Umrühren der Masse mit einem Glasstabe, mit einer grünlichen Flamme, so ist die Säure Borsäure. — Die reine Auflösung der Verbindung färbt dann, nachdem sie mit Chlorwasserstoffsäure versetzt ist, einen eingetauchten Streifen Curcuma-

papier braun, welche Färbung wenigstens nach dem Trocknen des Papiers ganz entschieden hervortritt.

- γ) Ist Borsäure nicht vorhanden, und giebt die mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerte Auflösung der Verbindung auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser einen gelben, in Ammoniak löslichen, Niederschlag, so ist die Säure arsenige Säure. — Die trockne Verbindung entwickelt dann beim Glühen auf Kohle mit der innern Löthrohrflamme, am sichersten, wenn sie vorher mit Soda versetzt ist, einen Geruch nach Knoblauch; und die neutrale Auflösung der Verbindung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag.
- δ) Entsteht in der mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten Auflösung der Verbindung auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser sogleich kein gelber Niederschlag (erst nach längerem Stehen scheidet sich ein blassgelber Niederschlag ab), wohl aber, nachdem man sie mit wässriger schwefliger Säure versetzt und dann so lange erwärmt hat, bis der Geruch nach schwefliger Säure vollkommen verschwunden ist, so ist die Säure Arsensäure. — Die trockne Verbindung verhält sich dann ebenso, wie unter γ angegeben, aber die neutrale Auflösung der Verbindung giebt in diesem Falle mit salpetersaurem Silberoxyd einen braunrothen Niederschlag.
- ε) Haben die vorhergehenden Versuche β, γ und δ zu keinem Resultate geführt, so ist die Säure Phosphorsäure. — Setzt man dann eine höchst geringe Menge der Auflösung der Verbindung zu einer mit Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure sauer gemachten Auflösung von molybdänsaurem Ammoniak, so entsteht eine gelbe Färbung und ein gelber Niederschlag. Die neutrale Verbindung der gewöhnlichen Modification der Phosphorsäure giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag. Der durch essigsäures Bleioxyd in phosphorsauren Salzen entstandene weisse Niederschlag ist dadurch

ausgezeichnet, dass er nach dem Schmelzen auf Kohle beim Erkalten krystallisirt.

C. Hat man sich durch die beschriebenen Versuche überzeugt, dass in der Substanz weder Schwefel, noch Kohlensäure, Chromsäure, Schwefelsäure, Borsäure, arsenige Säure, Arsensäure, oder Phosphorsäure vorhanden sind, so setzt man zu einem Theile der Auflösung eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd. Entsteht dadurch ein weisser Niederschlag, der in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist, so ist Chlor mit einem Metalle der oben genannten 26 Basen verbunden.

D) Ist weder Schwefel, noch Kohlensäure, Chromsäure, Schwefelsäure, Borsäure, arsenige Säure, Arsensäure, Phosphorsäure, oder Chlor zugegen, so vermischt man einen Theil der Auflösung der Verbindung mit ungefähr einem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure und fügt darauf, nachdem das Ganze erkaltet ist, etwas von einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul hinzu. Entsteht dadurch eine braunschwarze Färbung der Flüssigkeit, so ist die Säure Salpetersäure. — Die trockne Verbindung entwickelt dann, wenn man sie mit etwas Kupferfeile und concentrirter Schwefelsäure in einer unten geschlossenen Glasröhre erhitzt, braungelbe, das Lackmuspapier röthende Dämpfe.

Sechster Abschnitt.

Anleitung zur qualitativen Untersuchung von Verbindungen, die im Wasser ganz unlöslich oder wenigstens sehr schwer auflöslich sind, hingegen in Säuren sich auflösen lassen, und die nur aus einer Base verbunden mit einer Säure, oder aus einem Metalle verbunden mit einem nichtmetallischen Körper bestehen, und deren Bestandtheile sich unter denen befinden, die Seite 56—57 aufgeführt worden sind.

Zu diesen Verbindungen gehört eine grosse Anzahl von Salzen, namentlich fast alle Salze, welche die Phosphorsäure, arsenige Säure, Arsensäure, Kohlensäure, und auch die Borsäure mit den alkalischen Erden, reinen Erden und den eigentlichen Metalloxyden, also mit den Basen von Nr. 4 bis Nr. 26 bilden; denn nur bei einem Ueberschuss von Säure lösen sich diese Verbindungen auf. Wenn man daher in einer unlöslichen salzartigen Verbindung, die nur eine Base enthält, eine jener Basen gefunden hat, so können diese nicht an die genannten Säuren, sondern nur an Chromsäure, Schwefelsäure, oder an Salpetersäure, oder ihre Metalle an Chlor gebunden seyn. Es muss hierbei bemerkt werden, dass die Borsäure nur in Wasser schwerlösliche, nicht unlösliche Verbindungen mit jenen Basen bildet.

Es gehören ferner hierzu die Erden und Metalloxyde, besonders die von Nr. 6 bis Nr. 26, wenn sie nicht mit Säuren verbunden sind. Auch selbst Nr. 4 und Nr. 5, Baryt und Strontian, können noch hierher gerechnet werden, da sie wenigstens in kaltem Wasser schwerlöslich sind.

Hat man gefunden, dass die Verbindung im Wasser, auch beim Kochen damit, unlöslich oder sehr schwerlöslich ist, so giesst man das Wasser ab, und löst sie in einer Säure auf, wozu sich in den meisten Fällen die Chlorwasserstoffsäure am

besten eignet. Nur bei einigen Salzen, namentlich bei denen, welche Silberoxyd, Quecksilberoxydul oder Bleioxyd zur Base haben, muss Salpetersäure genommen werden.

Zu den in Wasser unlöslichen Verbindungen gehören ferner die des Schwefels mit den Metallen von Nr. 9 bis 26 sowie mit den Metallen einiger Erden. Obgleich die meisten von diesen Schwefelmetallen in concentrirter Chlorwasserstoffsäure, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, besonders beim Erhitzen auflöslich sind, so wählt man doch statt jener Säure Salpetersäure oder Königswasser, oder besser noch Chlorwasserstoffsäure mit einem Zusatze von chlorsaurem Kali zur Auflösung derselben. Es ist einleuchtend, dass die Schwefelverbindungen sich nicht unzersetzt in diesen Säuren auflösen; der Schwefel oxydirt sich theils zu Schwefelsäure, und diese Säure findet sich dann in der sauren Flüssigkeit, theils scheidet er sich als solcher ab, und erscheint dann, wegen noch anhängenden Schwefelmetalls, anfaangs schwarz oder grau, wird aber bei fortgesetzter Digestion gelb. Jedenfalls muss die Behandlung so lange fortgesetzt werden, bis der Schwefel gelb geworden ist. Schwefelblei bildet zwar nach der Behandlung mit Salpetersäure schwefelsaures Bleioxyd, das oft zuerst milchig in der salpetersauren Auflösung suspendirt ist, und mit dem abgeschiedenen Schwefel ungelöst bleibt; doch wird eine hinreichende Menge schwefelsaures Bleioxyd aufgelöst, um einen sichern Beweis von der Gegenwart des Bleis in der Auflösung vermittelt Schwefelsäure zu geben. Hat man aber Königswasser oder Chlorwasserstoffsäure mit chlorsaurem Kali zur Oxydation des Schwefelbleis angewandt, so scheidet sich mit dem schwefelsauren Bleioxyd auch so viel Chlorblei aus, dass die filtrirte Flüssigkeit oft keine deutliche Fällung mit Schwefelsäure hervorbringt. Schwefelquecksilber widersteht der Zersetzung durch Salpetersäure; deshalb wendet man statt dieser Säure Königswasser oder Chlorwasserstoffsäure mit chlorsaurem Kali an, wenn man sieht, dass bei der Behandlung mit Salpetersäure die zu un-

tersuchenden Substanzen sich nicht oder doch sehr schwer zersetzen, oder wenn durch Salpetersäure ausser Schwefel noch andere mehr oder weniger unlösliche Stoffe sich ausscheiden, wie diess der Fall ist, wenn Schwefelzinn oder Schwefelantimon zersetzt werden sollen.

Von den Verbindungen der Schwefelsäure und der Salpetersäure mit den oben angeführten Basen sind die meisten in Wasser auflöslich (mit Ausnahmen, die schon S. 59 angeführt worden sind). Es giebt indessen mehrere Metalloxyde, welche zwar mit jenen Säuren neutrale auflösliche Salze bilden, die jedoch im basischen Zustande unlöslich in Wasser seyn können, sich aber in einer Säure lösen.

1) Gang der Analyse, um die Base oder das Metall zu finden.

A) Die mit Wasser verdünnte saure Auflösung des in Wasser unlöslichen Salzes wird zuerst mit Schwefelwasserstoff behandelt. Entsteht dadurch ein Niederschlag, so gehört die Base zu denen von Nr. 15 bis Nr. 26, und ist entweder Eisenoxyd, Cadmiumoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, Goldoxyd, Zinnoxidul, Zinnoxid oder Antimonoxyd.

Um diese von einander zu unterscheiden, befolgt man die Anleitung, welche Seite 61 bis Seite 65 gegeben worden ist, und berücksichtigt dabei auch die unter dem Texte befindlichen Anmerkungen.

B. Entsteht in der sauren Flüssigkeit der Verbindung kein Niederschlag durch Schwefelwasserstoffwasser, gehört also die Base nicht zu denen von Nr. 15 bis Nr. 26, so übersättigt man die saure Auflösung durch Ammoniak (eine etwa dadurch entstandene Trübung bleibt unberücksichtigt) und setzt dann Ammoniumsulfid hinzu. Entsteht dadurch ein Niederschlag, so gehört die Base zu denen von Nr. 8 bis Nr. 14, ist entweder Alaunerde, Chromoxyd, Manganoxydul, Zinkoxyd, Kobaltoxyd, Nickeloxyd oder

Eisenoxydul, und die weitere Prüfung geschieht dann nach Seite 65.

Ist indessen durch Uebersättigen mit Ammoniak ein weisser Niederschlag entstanden, der durch Hinzufügung von Ammoniumsulphid seine Farbe nicht verändert, so können ausser Alaunerde oder Zinkoxyd, auch Magnesia, Kalk, Strontian oder Baryt gefällt worden seyn, wenn eine dieser Basen im unlöslichen Salze mit Phosphorsäure oder auch mit Borsäure verbunden war. Ihre nähere Erkennung geschieht nach der Seite 67 gegebenen Anleitung.

C. Entsteht weder in der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffwasser, noch in der mit Ammoniak gesättigten durch Ammoniumsulphid ein Niederschlag, so setzt man zu einem Theile der Auflösung eine Auflösung von kohlen saurem Kali oder Natron im Ueberschuss. Entsteht dadurch, entweder sogleich oder nach einigem Kochen, ein weisser Niederschlag, so ist die Base eine von Nr. 4 bis Nr. 7, also entweder Baryt, Strontian, Kalk oder Magnesia. Man unterscheidet sie nach der Seite 67 gegebenen Anleitung.

D. Auf Alkalien braucht man die in Wasser unlösliche Verbindung fast niemals zu untersuchen, da diese mit den Säuren, von denen hier die Rede ist, nur im Wasser auflösliche Verbindungen geben.

2) Gang der Analyse, um die Säure oder den nicht metallischen Körper zu finden.

a) Man übergiesst zuerst etwas von der gepulverten Verbindung, nachdem man sie mit Wasser befeuchtet hat, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Entwickelt sich dabei unter Brausen ein geruchloses Gas, so ist Kohlen säure vorhanden.

b) Besitzt das in dem vorigen Versuche durch Chlorwasserstoffsäure entwickelte Gas den bekannten Geruch des Schwefelwasserstoffs, so ist Schwefel, verbunden mit einem Metalle, zugegen.

Wird aber die Verbindung von verdünnter Chlorwasserstoff-

säure schwer oder gar nicht angegriffen, so muss man sich von der Gegenwart des Schwefels auf andere Weise überzeugen. Zu diesem Behufe erhitzt man einen Theil der Verbindung mit Salpetersäure. Entsteht dadurch eine Einwirkung unter Entweichen von gelbrothen Dämpfen und unter Abscheidung von Schwefel, der sich bei fortgesetzter Digestion mit seiner charakteristischen gelben Farbe zu erkennen giebt; entsteht dann ferner in der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit auf Zusatz von Baryumchlorid ein weisser Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, so ist die Verbindung ein Schwefelmetall. Nur wenn die Verbindung Schwefelquecksilber ist, muss man, wie schon früher bemerkt, statt der Salpetersäure Königswasser nehmen, denn von jener allein wird das Schwefelquecksilber nicht angegriffen; in diesem Falle entwickelt sich Chlor. Ist die Verbindung Schwefelzinn oder Schwefelantimon oder Schwefelblei, so erhält man durch Digestion mit Salpetersäure, ausser abgeschiedenem Schwefel, noch Zinnoxid und Antimonoxid oder schwefelsaures Bleioxid. In den beiden erstern Fällen muss zur Zersetzung der Schwefelverbindung ebenfalls Königswasser, statt Salpetersäure angewandt werden. Bei Behandlung des Schwefelbleis mit Salpetersäure findet man in der sauren Flüssigkeit keine Schwefelsäure, weil dieselbe als schwefelsaures Bleioxid abgeschieden worden ist. In diesem Falle schmilzt man das Schwefelmetall mit einem Gemenge von salpetersaurem und kohlen-saurem Alkali in einem Porcellantiegel, behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser, welches schwefelsaures nebst kohlen-saurem und salpetrigsaurem Alkali auflöst, und Bleioxid ungelöst zurücklässt. Die Flüssigkeit giebt nach Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure durch Baryumchlorid eine Fällung von schwefelsaurem Baryt.

c) Man erhitzt einen Theil der Verbindung mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure zum Kochen. Geht dadurch die rothe oder gelbrothe Farbe der Flüssigkeit nach und nach unter Entwicklung von Chlorgas ins Smaragdgrüne über, so

ist Chromsäure vorhanden. — Die Verbindung ertheilt dann auch einer Perle von Borax oder Phosphorsalz eine smaragdgrüne Farbe.

d) Entsteht in der chlorwasserstoffsäuren Auflösung der Verbindung, nachdem sie mit Wasser verdünnt ist, auf Zusatz von Baryumchlorid ein weisser Niederschlag, so ist die Säure Schwefelsäure, die vorzüglich nur dann zugegen seyn kann, wenn die Verbindung eine basische ist. Es ist schon oben unter b erwähnt worden, dass sich Schwefelsäure in der sauren Auflösung der Verbindung findet, wenn diese eine Schwefelverbindung war, welche man mit Salpetersäure oder Königswasser behandelt hatte.

e) Entsteht in der chlorwasserstoffsäuren Auflösung der Verbindung auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser ein gelber, in Ammoniak löslicher Niederschlag, so ist die Säure arsenige Säure. Ist die arsenige Säure an ein durch Schwefelwasserstoff fällbares Metalloxyd gebunden, so fällt bei diesem Versuche letzteres natürlich mit nieder. Man muss dann den gewaschenen Niederschlag mit Ammoniak schütteln, das Ammoniak abfiltriren und die filtrirte Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure übersättigen, worauf, bei Gegenwart von arseniger Säure, gelbes Schwefelarsen niederfällt. — Die trockne Verbindung entwickelt dann auch beim Erhitzen mit Soda auf Kohle einen Geruch nach Knoblauch.

f) Entsteht in der chlorwasserstoffsäuren Auflösung der Verbindung auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser sogleich kein gelber Niederschlag (erst nach längerem Stehen scheidet sich ein blassgelber Niederschlag ab), wohl aber, nachdem man sie mit wässriger schwefliger Säure versetzt und dann so lange erwärmt hat, bis der Geruch nach schwefliger Säure vollkommen verschwunden ist, so ist die Säure Arsensäure. Uebrigens ist das im vorigen Paragraphen e Gesagte auch hier zu beobachten.

g) Man setzt zu einem Theile der gepulverten Verbindung in einer Porcellanschale einige Tropfen concentrirte Schwefel-

säure, hierauf Alkohol, und zündet denselben an. Brennt er, besonders beim Umrühren der Masse mit einem Glasstabe, mit einer grünlichen Flamme, so ist die Säure Borsäure. — Taucht man in die chlorwasserstoffsäure Auflösung der Verbindung einen Streifen Curcumapapier, so erscheint derselbe nach dem Trocknen braungefärbt.

h) Man löst einen Theil der Verbindung in verdünnter Schwefelsäure (basisch salpetersaures Bleioxyd löst man in Essigsäure auf, andere basisch salpetersaure Metalloxyde, die sich nicht gut in verdünnter Schwefelsäure auflösen, behandelt man mit Kalilauge, filtrirt die Flüssigkeit ab), setzt der Solution concentrirte Schwefelsäure und hierauf etwas Eisenvitriollösung hinzu; entsteht dadurch eine braunschwarze Färbung, so ist Salpetersäure zugegen. — Die trockne Verbindung entwickelt dann, wenn sie mit etwas Kupferfeile und concentrirter Schwefelsäure in einer unten geschlossenen Glasröhre erhitzt wird, braungelbe, das Lackmuspapier röthende Dämpfe.

i) Man löst einen Theil der Verbindung in Salpetersäure, wo möglich in der Kälte auf, und setzt zu der mit Wasser verdünnten Auflösung eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd. Entsteht dadurch ein weisser Niederschlag, so ist die Substanz eine Chlorverbindung. Wenn aber die Substanz nicht in verdünnter Salpetersäure, sondern nur in Königswasser auflöslich ist, wie z. B. das Quecksilberchlorür, so muss man sie im gepulverten Zustande mit reiner Kalilauge oder auch mit einer Sodalösung kochen, und den entstandenen Niederschlag abfiltriren. In der klaren Flüssigkeit findet man dann, nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure, die Gegenwart der Chlorverbindung durch salpetersaures Silberoxyd.

k) Wenn nun durch die angeführten Versuche die Säure nicht gefunden worden ist, so muss Phosphorsäure in der Verbindung zugegen seyn. Die Gegenwart derselben findet man am leichtesten, wenn man zu der sauren Auflösung molybdänsaures Ammoniak setzt und erhitzt, durch den sich

bildenden gelben Niederschlag, nachdem man sich vorher überzeugt hat, dass Arsensäure (welche gegen molybdänsaures Ammoniak ein ähnliches Verhalten zeigt) nicht vorhanden ist. In Ermangelung des molybdänsauren Ammoniaks ist indessen die Phosphorsäure in unlöslichen Verbindungen schwerer als alle andern Säuren zu entdecken, und man muss zu ihrer Ermittlung mehrere Versuche anstellen:

- 1) Enthält die Verbindung ein Metalloxyd, das aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoff, oder aus der mit Ammoniak gesättigten Flüssigkeit durch Ammoniumsulphid als Schwefelmetall gefällt werden kann, und also entweder eins unter denen von Nr. 16 bis 26 oder eins unter denen von Nr. 10 bis Nr. 15 ist, so fällt man das Oxyd durch Schwefelwasserstoff (indem man dasselbe als Gas in die Flüssigkeit leitet) oder durch Ammoniumsulphid und findet in der abfiltrirten Flüssigkeit die Phosphorsäure auf folgende Weise. Man übersättigt sie nöthigenfalls mit Chlorwasserstoffsäure, digerirt in der Wärme so lange, bis aller Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist, fügt Calciumchlorid, und hierauf Ammoniak hinzu, wodurch nun phosphorsaurer Kalk gefällt wird. Oder: man macht die vom Schwefelmetalle abfiltrirte Flüssigkeit nöthigenfalls ammoniakalisch, und setzt eine salmiakhaltige Auflösung von schwefelsaurer Magnesia hinzu; es entsteht dann ein Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia.
- 2) Enthält die Verbindung Chromoxyd, so kocht man die saure Lösung derselben mit Kalilauge im Ueberschuss, filtrirt, übersättigt das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure, fügt Calciumchlorid, und hierauf Ammoniak hinzu, wodurch phosphorsaurer Kalk gefällt wird. Oder: Man macht das mit Chlorwasserstoffsäure übersättigte Filtrat ammoniakalisch, und setzt eine salmiakhaltige Auflösung von schwefelsaurer Magnesia hinzu, wodurch ein Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia entsteht.

- 3) Enthält die Verbindung Alaunerde, so fällt man die saure Lösung mit Ammoniak, löst den entstandenen Niederschlag in Weinsteinsäure auf, übersättigt mit Ammoniak (wodurch nun kein Niederschlag entsteht) und setzt nun eine salmiakhaltige Auflösung von schwefelsaurer Magnesia hinzu, wodurch phosphorsaure Ammoniak-Magnesia niederfällt. Oder: Man löst die Verbindung in so wenig als möglich Salpetersäure auf, setzt der Lösung salpetersaures Silberoxyd und hierauf vorsichtig so viel verdünntes Ammoniak hinzu, als gerade nöthig ist, um die freie Säure zu sättigen; es zeigt sich dann ein gelber Niederschlag von salpetersaurem Silberoxyd.
- 4) Enthält die Verbindung Magnesia, Kalk, Strontian oder Baryt, so erweist sich (bei Abwesenheit der Arsensäure und Borsäure) die Gegenwart der Phosphorsäure schon dadurch, dass die saure Lösung durch Ammoniak weiss gefällt wird. Oder man verfährt wie unter 2) angegeben; oder man prüft die salpetersaure Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd wie unter 3) angegeben.
- 5) Endlich soll hier des Zusammenhangs wegen noch angegeben werden, wie man die Phosphorsäure bei Gegenwart aller Basen von Nr. 4 bis Nr. 26, also der alkalischen Erden, reinen Erden und Metalloxyde mit Sicherheit nachweisen kann. Man fällt zuerst die saure Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, dann durch Schwefelsäure, und kocht die filtrirte Flüssigkeit mit überschüssiger Kalilauge, wodurch Zinkoxyd und Alaunerde mit aufgelöst werden. Das Zinkoxyd scheidet man aus der filtrirten alkalischen Flüssigkeit durch Ammoniumsulphid, erhitzt die vom Schwefelzink getrennte Flüssigkeit mit Weinsteinsäure im Ueberschuss, filtrirt, übersättigt das Filtrat auf Ammoniak (wodurch nun kein Niederschlag entsteht), und setzt endlich eine salmiakhaltige Auflösung von schwefelsaurer Magnesia hinzu, wodurch phosphorsaure Ammoniak-Magnesia niederfällt.

Siebenter Abschnitt.

Anleitung zur qualitativen Untersuchung von Verbindungen, die in Wasser und in Säuren ganz unlöslich oder wenigstens sehr schwer auflöslich sind, und die nur aus einer Base verbunden mit einer Säure, oder aus einem Metalle verbunden mit einem nichtmetallischen Körper bestehen, wenn diese Bestandtheile sich unter denen befinden, welche S. 56—57 aufgeführt worden sind.

Zu diesen Verbindungen können nur folgende gehören: schwefelsaurer Baryt, schwefelsaurer Strontian, schwefelsaurer Kalk, schwefelsaures Bleioxyd, Chlorsilber; mehrere metaphosphorsaure und einige saure arsensaure Oxyde wenn sie stark geglüht worden sind; einige Verbindungen des Chromoxyds; ferner noch mehrere schwach basische Oxyde, wenn sie stark geglüht sind, wie Zinnoxid und andere; ausserdem noch Schwefel u. s. w.

A. Was die fünf zuerst genannten Verbindungen betrifft, so haben sie alle eine weisse Farbe; nur das Chlorsilber kann oft eine grauschwarze, und im geschmolzenen Zustande eine gelbliche Farbe haben. Man unterscheidet das Chlorsilber und das schwefelsaure Bleioxyd von dem schwefelsauren Kalk, schwefelsauren Strontian und schwefelsauren Baryt dadurch, dass erstere beim Uebergiessen mit Ammoniumsulfid sogleich schwarz werden. Die einzelnen Verbindungen erkennt man dann folgendermassen:

a) Man erhitzt eine kleine Menge der Verbindung in einer unten geschlossenen Glasröhre. Schmilzt sie leicht, so ist sie Chlorsilber. — Die trockene Verbindung wird dann mit Soda auf Kohle sehr leicht zu einem Silberkorn reducirt, ohne dass sich die Kohle beschlägt.

b) Schmilzt die Verbindung nicht, so ist sie, wenn sie

mit Ammoniumsulphid schwarz wird, schwefelsaures Bleioxyd. — Die trockne Verbindung wird dann mit Soda auf Kohle zu einem Bleikorn reducirt, wobei sich die Kohle gelb beschlägt.

c) Bleibt die Substanz beim Uebergiessen mit Ammoniumsulphid unverändert, so kocht man sie in gepulvertem Zustande mit Wasser, filtrirt und theilt die Flüssigkeit in zwei Theile. Zu dem einen Theile setzt man Baryumchlorid, zu dem andern oxalsaures Ammoniak. Entsteht in beiden Fällen ein weisser Niederschlag, so ist die Substanz schwefelsaurer Kalk.

d) Wird durch Kochen der Substanz mit Wasser nichts aufgelöst, so kocht man sie mit einer Auflösung von kohlen-saurem Kali oder Natron. Man filtrirt darauf, übersättigt die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure, verdünnt sie mit Wasser und setzt Baryumchlorid hinzu. Entsteht dadurch ein Niederschlag, so ist die Verbindung entweder schwefelsaurer Strontian oder schwefelsaurer Baryt. Um diese beiden von einander zu unterscheiden, macht man folgende Versuche:

α) Den beim Kochen mit der Auflösung von kohlen-saurem Alkali gebliebenen Rückstand übergießt man, nach dem Auswaschen mit Wasser, mit Chlorwasserstoffsäure, filtrirt den Rückstand ab, dampft das Filtrat ein, setzt Alkohol hinzu und zündet denselben an. Brennt er mit einer carminrothen Flamme, so ist die Substanz schwefelsaurer Strontian. — In diesem Falle erzeugt in der chlorwasserstoffsäuren Flüssigkeit Kieselfluorwasserstoffsäure keine Trübung.

β) Brennt in dem vorigen Versuche der Alkohol mit gelblich-grüner Farbe, so ist die Substanz schwefelsaurer Baryt. — In diesem Falle erzeugt in der chlorwasserstoffsäuren Flüssigkeit Kieselfluorwasserstoffsäure sogleich oder nach einiger Zeit eine Trübung.

B) Die unlöslichen metaphosphorsäuren, sowie die sauren arsensäuren Salze können durch Sieden

mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt werden: sie werden dann in Wasser auflöslich, wenn die Base nicht Baryt, Strontian, Kalk oder Bleioxyd ist.

C) Die unlöslichen Verbindungen des Chromoxyds lassen sich am leichtesten daran erkennen, dass sie einer Perle von Borax oder Phosphorsalz eine smaragdgrüne Farbe ertheilen.

D) Die unlöslichen Metalloxyde können ebenfalls am besten durch Behandlung mit dem Löthrohre erkannt werden; z. B. das Zinnoxid, welches mit Soda auf Kohle ein dehnbare Metallkorn giebt, ohne dass dabei die Kohle beschlagen wird. (Auch wird das Zinnoxid durch Schmelzen mit Kalihydrat leicht löslich in Chlorwasserstoffsäure).

E) Der Schwefel ist durch sein Verhalten in der Hitze mit keiner andern Substanz zu verwechseln.

Achter Abschnitt.

Anleitung zur qualitativen Untersuchung von zusammengesetzten Verbindungen, die in Wasser leicht löslich sind und deren Bestandtheile sich unter denen befinden, welche S. 56—57 aufgeführt sind.

Die qualitative Analyse von Verbindungen, welche mehrere Bestandtheile enthalten, ist weit schwieriger, als die der einfacher zusammengesetzten Substanzen. Hierbei ist ein systematischer Gang der Untersuchung durchaus nothwendig, weil man sonst sehr leicht einen oder mehrere Bestandtheile in der Verbindung übersehen kann. Es ist sehr schwierig, eine Anleitung zur qualitativen Untersuchung von Verbindungen zu geben, wenn man in diesen alle Stoffe annehmen wollte, die bis jetzt entdeckt sind: auch würde eine solche Anleitung wenn man sie auch wirklich gäbe, dem praktischen Zwecke durchaus nicht entsprechen, da dann die Beschreibung des Ganges

der Untersuchung zu weitläufig und undeutlich seyn würde, so dass Anfänger dadurch leicht verwirrt und abgeschreckt werden könnten. Es scheint daher zweckmässiger zu seyn, bei der Anleitung zur Untersuchung zusammengesetzter Verbindungen zuerst nur auf häufiger vorkommende Bestandtheile Rücksicht zu nehmen; erst später wird dann gezeigt werden, wie bei einem ähnlichen Gange der Untersuchung es auch möglich ist, seltener vorkommende Substanzen zu berücksichtigen.

Diess sind die Gründe, warum in den folgenden drei Abschnitten über Analyse nur die S. 56—57 aufgeführten Bestandtheile berücksichtigt worden sind.

Auch bei der Analyse zusammengesetzter Verbindungen ist die Untersuchung weit leichter, wenn diese sich vollständig und leicht in Wasser auflösen. Die nähere Berücksichtigung des Umstandes, dass in in Wasser auflösbaren Verbindungen nicht alle Bestandtheile enthalten seyn können, erleichtert ebenfalls die Untersuchung. (Man vergleiche das S. 58—60 Gesagte.) Bei Gegenwart von Erden und Metalloxyden, also von Nr. 4 bis Nr. 26, kann nicht Phosphorsäure, arsenige Säure und kaum Borsäure vorhanden seyn; ebenso müssen bei Gegenwart dieser Säuren die genannten Basen fehlen, weil die Verbindungen derselben untereinander in Wasser nicht auflöslich sind und nur durch eine freie Säure gelöst werden können. Auch der Schwefel bildet mit den meisten Metallen unlösliche Verbindungen; ebenso die Schwefelsäure mit einigen Basen, und das Chlor mit den Metallen einiger Basen.

1) Gang der Analyse, um die Basen zu finden.

A. Man macht einen kleinen Theil der concentrirten Auflösung des Salzes in Wasser etwas sauer, was am besten durch einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure geschieht; nur wenn Silberoxyd, Quecksilberoxydul, oder auch eine grosse Menge von Bleioxyd vorhanden ist (was man daran erkennen kann, dass beim Hinzutröpfeln von Chlorwasserstoffsäure zu

einem kleinen Theile der Lösung ein weißer Niederschlag entsteht) nimmt man verdünnte Salpetersäure. Zu dieser Auflösung setzt man so viel Schwefelwasserstoffwasser bis sie deutlich danach riecht. Entsteht dadurch ein Niederschlag, vorzüglich, wenn das Ganze erwärmt wird, so gehören die Basen zu denen von Nr. 15 bis Nr. 26; das heisst es können in der Verbindung enthalten seyn: Eisenoxyd, Cadmiumoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, Goldoxyd, Zinnoxidul, Zinnoxid und Antimonoxyd. Das Eisenoxyd wird zwar hierbei nicht gefällt, aber doch durch eine Fällung von Schwefel, wobei es in Eisenoxydul übergeht, angezeigt. Bildet sich daher in der sauren Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff ein milchig-weißer Niederschlag von Schwefel, so ist von den Basen, welche durch dieses Reagens entdeckt werden können, Eisenoxyd ganz allein vorhanden. *)

Wenn nun von den obengenannten Basen Eisenoxyd nicht allein vorhanden ist, so säuert man einen grössern Theil der Auflösung an, leitet anhaltend Schwefelwasserstoffgas hinein, lässt den entstandenen Niederschlag absetzen, sammelt ihn dann auf einem Filter und wäscht ihn aus. Die abfiltrirte Flüssigkeit stellt man bei Seite, den Inhalt des Filters aber spült man mit Hülfe einer Spritzflasche in ein Cylinderglas, setzt etwas Ammoniak, darauf Ammoniumsulfid im Ueberschuss hinzu, bedeckt das Glas mit einem Uhrglase und schüttelt einige Zeit um oder unterstützt die Einwirkung durch ganz gelinde Wärme. Löst sich der Niederschlag vollständig auf, so behandelt man die Auflösung gerade so, wie weiter unten in der Abtheilung a gezeigt werden wird. Bleibt dagegen eine Trübung, so kann von dem Niederschlage ein

*) Wie S. 63 angegeben ist, wird auch die Chromsäure durch eine milchige Trübung der Flüssigkeit mittelst Schwefelwasserstoff angezeigt. Ferner werden arsenige Säure gelb, Arsensäure nach längerem Stehen blassgelb gefällt; bei Gegenwart der beiden letztgenannten Säuren können aber keine Metalloxyde, sondern nur Alkalien als Basen in in Wasser löslichen Verbindungen enthalten seyn.

Theil oder gar nichts aufgelöst worden seyn. Im letztern Falle wird eine abfiltrirte Perle der Flüssigkeit beim Verdunsten in einer kleinen Porcellanschale keinen Rückstand hinterlassen, und man geht dann gleich zu b über. Bleibt aber beim Verdunsten der abfiltrirten Probe ein Rückstand, so filtrirt man das Ganze, und die Untersuchung zerfällt nun a) in die des Filtrats und b) in die des unlöslichen Rückstandes.

a) Das Filtrat verdünnt man mit Wasser und setzt so viel Chlorwasserstoffsäure hinzu, dass sie sauer reagirt. Dadurch werden die Schwefelverbindungen des Goldoxyds, Zinnoxiduls, Zinnoxids und Antimonoxyds mit der ihnen eigenthümlichen Farbe gefällt; sie sind aber gemengt mit Schwefel, der durch Zersetzung mit Ammoniumsulphid ausgeschieden ist und die Farbe des Niederschlags heller macht. Sind mehrere der genannten Oxyde, deren Schwefelmetalle sich in Ammoniumsulphid lösen, zugegen, so unterscheidet man sie folgendermassen:

- α) Das Goldoxyd erkennt man leicht an der Bildung einer purpurrothen Färbung, wenn ein Theil der reinen Auflösung der Verbindung mit viel Wasser verdünnt und mit Zinnchlorürlösung versetzt wird. — Dann lässt auch die reine Auflösung der Verbindung auf Zusatz von Eisenvitriollösung braunes metallisches Gold fallen.
- β) Das Zinnoxidul wird daran erkannt, dass die Verbindung in vielen Fällen durch Wasser nicht klar, sondern milchig aufgelöst wird; vorzüglich aber daran, dass die reine, mit viel Wasser verdünnte Auflösung der Verbindung durch Goldchlorid eine purpurrothe Färbung annimmt.
- γ) Zinnoxid und Antimonoxyd werden wie folgt entdeckt: Den in a erhaltenen Niederschlag der Schwefelmetalle erhitzt man auf Kohle vor dem Löthrohre mit der äussern Flamme, wodurch das Antimon verflüchtigt wird und die Kohle weiss beschlägt. Das nicht

verflüchtigte Zinnoxid reducirt man darauf in der innern Flamme mit Hilfe von Soda mit einem sehr kleinen Zusatz von Borax. Das erhaltene Zinn kann man besonders daran erkennen, dass es, zu einer Kupferoxyd enthaltenden Boraxperle gesetzt, das Kupferoxyd in der äussern Flamme zu Oxydul reducirt. — Oder: Man erhitzt den Niederschlag der Schwefelmetalle in einer unten geschlossenen Röhre, um so viel Schwefel auszutreiben, dass die niedrigsten Schwefelungsstufen des Zinns und Antimons entstehen, behandelt dann die rückständige Masse mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, erhitzt so lange, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht, setzt ein wenig Wasser hinzu, filtrirt und theilt die Flüssigkeit in zwei Theile. Dem einen Theile fügt man Goldchlorid hinzu, welches das Zinn durch eine purpurrothe Färbung anzeigt, den andern Theil fällt man mit Wasser und prüft den Niederschlag noch vor dem Löthrohre auf Antimon.

b) Der bei der Behandlung der durch Schwefelwasserstoff gefällten Schwefelmetalle mit Ammoniumsulfid unlöslich gebliebene Rückstand kann enthalten: Cadmiumoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd. Man digerirt ihn mit verdünnter Salpetersäure so lange, bis der ausgeschiedene Schwefel eine gelbe Farbe angenommen hat, filtrirt und wäscht den Inhalt des Filters aus.

- a) Besteht der Inhalt des Filters, neben ausgeschiedenem Schwefel, noch aus einem schwarzen Pulver, so ist Quecksilber zugegen. Ist es als Oxyd vorhanden, so sublimirt das schwarze Schwefelquecksilber in einer unten geschlossenen Glasröhre unverändert; ist es als Oxydul vorhanden, so zeigen sich zu gleicher Zeit neben sublimirtem Schwefelquecksilber noch Quecksilberkügelchen.
- β) Die filtrirte Flüssigkeit versetzt man mit verdünnter Schwefelsäure. Entsteht dadurch ein weisser Niederschlag, so ist Bleioxyd vorhanden.

- γ) Zu der vom schwefelsauren Bleioxyde getrennten Flüssigkeit setzt man Chlorwasserstoffsäure. Entsteht ein weisser, käsiger, am Lichte grau werdender Niederschlag, so ist Silberoxyd zugegen.
- δ) Zu der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit setzt man Ammoniak im Ueberschuss und erwärmt. Wird die Flüssigkeit stark blau, so ist Kupferoxyd vorhanden.
- ε) Ist in dem vorigen Versuche auch ein weisser Niederschlag entstanden, so rührt dieser vom vorhandenen Wismuthoxyd her, das als basisches Chlorwismuth gefällt wird.
- ζ) Zu der vom basischen Chlorwismuth abfiltrirten und erkalteten Flüssigkeit setzt man Kalilauge. Es fällt dadurch Cadmiumoxyd, das aber zur Sicherheit noch auf Kohle mittelst des Löthrohrs geprüft wird; es muss sich nämlich dabei verflüchtigen und die Kohle braun beschlagen.

B) Die von dem Niederschlage der Schwefelmetalle, welche aus der sauer gemachten Auflösung der Verbindung durch Schwefelwasserstoff gefällt worden sind, getrennte Flüssigkeit wird ebenso behandelt, als wenn in dieser sauren Auflösung kein Niederschlag entstanden wäre. Entstand ein Niederschlag, so muss man untersuchen, ob in ihr noch feuerbeständige Basen enthalten sind. Zu diesem Behufe wird etwas davon auf Platinblech verdampft und der trockne Rückstand geglühet. Bleibt nichts zurück, so sind keine feuerbeständigen Basen mehr vorhanden; im entgegengesetzten Falle fährt man mit der Untersuchung fort, übersättigt die Auflösung mit Ammoniak und setzt dann, ohne auf den etwa entstandenen Niederschlag Rücksicht zu nehmen, Ammoniumsulphid hinzu. Durch die dadurch hervorgebrachte Fällung kann man auf die Gegenwart des Eisenoxyds, Eisenoxyduls, Nickeloxyds, Kobaltoxyds, Zinkoxyds, Manganoxyduls, Chromoxyds und der Alaunerde schliessen. Man sammelt den Niederschlag auf einem Filter und wäscht ihn mit Wasser aus,

zu welchem man einige Tropfen Ammoniumsulphid gesetzt hat. Die abfiltrirte Flüssigkeit stellt man bei Seite, den Inhalt des Filters aber spült man mit Hülfe einer Spritzflasche in eine Porcellanschale, setzt Chlorwasserstoffsäure hinzu und digerirt in der Wärme. Löst sich der Niederschlag vollständig auf, so behandelt man die Auflösung gerade so, wie weiter unten in der Abtheilung *a* gezeigt werden wird. Bleibt dagegen ein schwarzer Rückstand, so kann von dem Niederschlage ein Theil oder gar nichts aufgelöst worden seyn. Im letztern Falle wird eine abfiltrirte Probe der Flüssigkeit beim Verdunsten in einer kleinen Porcellanschale und stärkern Erhitzen keinen Rückstand hinterlassen, und man geht dann gleich zu *b* über. Bleibt aber beim Verdunsten der abfiltrirten Probe ein Rückstand, so filtrirt man das Ganze, und die Untersuchung zerfällt nun *a* in die des Filtrats und *b* in die des unlöslichen Rückstandes.

a) Das Filtrat erwärmt man mit Salpetersäure, um das entstandene Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln, setzt Ammoniak im Ueberschuss hinzu, filtrirt den entstandenen Niederschlag ab und wäscht ihn aus.

α) Sieht der Niederschlag rein weiss aus, so besteht er bloss aus Alaunerde, ist er hingegen braun, so enthält er jedenfalls Eisenoxyd, möglicherweise auch Chromoxyd. In diesem Falle erhitzt man ihn noch feucht mit Kalilauge, filtrirt und setzt zu der filtrirten Flüssigkeit Ammoniumchlorid, wodurch ein weisser Niederschlag entsteht, wenn Alaunerde zugegen ist. Von dem beim Kochen mit Kalilauge gebliebenen Rückstande wird ein kleiner Theil in einer Perle von Borax oder Phosphorsalz aufgelöst, welche bei Gegenwart von Chromoxyd eine smaragdgrüne Farbe annimmt. Der Rest des Rückstandes wird in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und die Lösung mit Kaliumeisencyanür versetzt; eine eintretende blaue Fällung zeigt das Eisen an. Wenn das Eisen als Oxydul in der Verbindung enthalten ist, so gibt die

reine Auflösung derselben mit Kaliumeisencyanid einen blauen Niederschlag.

β) Die von dem durch Ammoniak erzeugten Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthält, wenn sie röthlich gefärbt ist, noch Chromoxyd aufgelöst, kann aber auch noch Manganoxydul und Zinkoxyd enthalten. Das Manganoxydul giebt sich schon dadurch zu erkennen, dass die ammoniakalische Flüssigkeit an der Luft bald braun getrübt wird, indem das Manganoxydul in Manganoxyd übergeht. Man beschleunigt die Abscheidung des Mangans als Oxidhydrat durch Zusatz von Kalilauge und Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterm Umrühren, filtrirt darauf und untersucht den gesammelten Niederschlag vor dem Löthrohre auf Mangan, indem man etwas davon in Phosphorsalz auflöst, welches dadurch in der äussern Flamme eine violette Farbe annehmen muss, oder indem man etwas davon mit Soda auf Platinblech schmilzt, welche dadurch grün wird. — Die von dem Manganniederschlage getrennte Flüssigkeit wird gekocht, um etwa noch vorhandenes Chromoxyd zu fällen, filtrirt und das Filtrat mit Ammoniumsulfid versetzt. Entsteht dadurch ein weisser Niederschlag, so beweist derselbe die Gegenwart des Zinkoxyds, das als Schwefelzink fällt und vor dem Löthrohre auf Kohle sich verflüchtigen lässt, wobei die Kohle gleichzeitig mit einem gelben, nach dem Erkalten weissen Beschlage bedeckt wird.

b) Der bei der Behandlung der durch Ammoniak und Ammoniumsulfid gefällten Basen mit Chlorwasserstoffsäure unlöslich gebliebene schwarze Rückstand kann Nickeloxyd und Kobaltoxyd enthalten. Einen kleinen Theil davon löst man in einer Perle von Borax oder Phosphorsalz auf, welche bei Gegenwart von Kobaltoxyd eine blaue Farbe annimmt. Den Rest des Rückstandes löst man in Salpetersäure auf, filtrirt die Auflösung vom ausgeschiedenen Schwefel ab und übersättigt sie mit Ammoniak; wird sie dadurch mehr oder

weniger rosenroth oder röthlichbraun, so enthält sie nur Kobaltoxyd, nimmt sie aber dadurch eine blaue Farbe an, so deutet diese Erscheinung auf Nickeloxyd. Um das Nickeloxyd noch sicherer zu erkennen, setzt man zu der röthlichen oder blauen ammoniakalischen Flüssigkeit Kalilauge in nicht zu geringer Menge; entsteht dadurch ein apfelgrüner Niederschlag, so rührt dieser von Nickeloxyd her.

C. Es ist nun noch die Flüssigkeit zu untersuchen, welche vom dem Niederschlage abfiltrirt wurde, der durch Ammoniumsulphid entstand, nachdem die sauer gemachte Auflösung der Verbindung durch Ammoniak übersättigt worden war. Man untersucht zuerst, ob sie noch feuerbeständige Basen enthält, indem man etwas davon auf Platinblech verdampft und die abgedampfte Masse glühet. Zeigt sich kein Rückstand, so braucht man die Untersuchung auf fixe Basen nicht weiter fortzusetzen, weil dann in der Flüssigkeit keine mehr enthalten sind; bleibt aber ein Rückstand, so können in der Flüssigkeit noch Magnesia, Kalk, Strontian, Baryt, Natron und Kali zugegen seyn. Man verdunstet zuerst die Flüssigkeit, um das darin befindliche freie Ammoniumsulphid auszutreiben, übersättigt sie dann mit Chlorwasserstoffsäure, vermeidet aber dabei einen zu grossen Ueberschuss dieser Säure, erwärmt, filtrirt, übersättigt das Filtrat wieder mit Ammoniak und setzt demselben eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak hinzu. Entsteht dadurch kein Niederschlag, so geht man sogleich zu b über. Entsteht aber ein weisser Niederschlag, so filtrirt man denselben ab, wäscht ihn aus, und die Untersuchung zerfällt nun a in die des Niederschlags, und b in die des Filtrats.

a) Man löst den Niederschlag in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, und setzt zu einem Theile der Auflösung einige Tropfen sehr verdünnter Schwefelsäure oder besser einer verdünnten Auflösung von schwefelsaurem Kali. Entsteht dadurch sogleich ein Niederschlag, so können Kalk, Strontian und Baryt vorhanden seyn; trübt sich aber die Flüssigkeit erst

nach langer Zeit oder gar nicht, so ist bloss Kalk vorhanden. Im ersteren Falle setzt man darauf zu diesem Theile der verdünnten Flüssigkeit verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss, erwärmt das Ganze und filtrirt den Niederschlag. Die filtrirte Flüssigkeit übersättigt man mit Ammoniak und versetzt sie darauf mit Oxalsäure; entsteht dadurch ein weisser Niederschlag, so ist Kalk vorhanden, entsteht aber keiner, so kann man von der Abwesenheit des Kalks überzeugt seyn. — Der durch die Schwefelsäure erzeugte Niederschlag kann Baryt und Strontian enthalten. Um hierüber Gewissheit zu bekommen, versetzt man einen andern Theil der chlorwasserstoffsäuren Lösung des durch kohlen-saures Ammoniak erzeugten Niederschlags mit Kieselfluorwasserstoffsäure. Entsteht dadurch nach einiger Zeit eine Fällung, besonders beim Erwärmen, so beweist diess die Gegenwart des Baryts; und wenn die von dieser Fällung abfiltrirte Flüssigkeit durch schwefelsaures Kali getrübt wird, so ist noch Strontian zugegen. — Ausser durch Kieselfluorwasserstoffsäure kann man sich auch durch eine Auflösung von chromsaurem Strontian von der Gegenwart des Baryts überzeugen; nur muss dann die Flüssigkeit neutral seyn, weil der chromsaure Baryt in Chlorwasserstoffsäure löslich ist.

b) Von dem Filtrate, welches von dem durch kohlen-saures Ammoniak erzeugten Niederschlage getrennt ist, verdunstet man einen kleinen Theil auf Platinblech, und erhitzt die abgedampfte Masse zum schwachen Glühen; bleibt dabei kein Rückstand, so braucht die Untersuchung auf fixe Basen nicht weiter fortgesetzt zu werden. Bleibt dagegen ein Rückstand, so können in dem Filtrate noch Magnesia, Natron und Kali enthalten seyn. Man setzt dann zu einem Theile des Filtrats phosphorsaures Natron; entsteht dadurch sogleich oder nach einiger Zeit ein weisser Niederschlag, so ist zwar dadurch die Gegenwart der Magnesia bewiesen, aber neben derselben kann noch Kali oder Natron vorhanden seyn. Die Nachweisung dieser beiden Alkalien geschieht nun, je nach

der Abwesenheit oder Gegenwart der Magnesia, auf verschiedene Weise.

- α) Bei Abwesenheit der Magnesia verdampft man den andern Theil der Flüssigkeit, zu welcher man kein phosphorsaures Natron gesetzt hat, zur Trockne, und glühet den erhaltenen Rückstand in einem kleinen Porcellantiegel so lange, bis alle ammoniakalischen Salze verflüchtigt sind, löst darauf den grössten Theil des geglühten Rückstandes in sehr wenig Wasser, und versetzt die Auflösung mit Weinsteinsäure. Entsteht dadurch sogleich oder nach dem Umrühren ein weisser krystallinischer Niederschlag, so ist Kali vorhanden; bildet sich aber dadurch kein Niederschlag, so muss Natron vorhanden seyn. Hatte man indessen Kali gefunden, so lässt sich das Natron, wenn es zugegen, leicht vor dem Löthrohre nachweisen; schmilzt man nämlich ein wenig von dem geglühten Rückstande am Platindraht, so färbt sich bei Gegenwart von Natron die äussere Löthrohrflamme stark gelb, während, wenn bloss Kali zugegen ist, die äussere Löthrohrflamme violett gefärbt wird. Auch kann die Gegenwart des Natrons in der Auflösung des geglühten Rückstandes durch eine Auflösung von antimonsaurem Kali an dem bald entstehenden feinpulverigen Niederschlage erkannt werden.
- β) Bei Gegenwart der Magnesia ist die Untersuchung auf Kali und Natron etwas schwieriger. Man wendet dann dazu ebenfalls denjenigen Theil der Flüssigkeit an, zu welchem kein phosphorsaures Natron gesetzt worden ist. Wenn man bestimmt weiss, dass in der zu untersuchenden Substanz die Basen nur als Chlormetalle oder als salpetersaure Salze vorhanden sind (was man durch den andern Theil der Analyse, durch welchen die Säuren gefunden werden, erfährt), so hat man nur nöthig, die Flüssigkeit zur Trockne zu verdunsten und den trocknen Rückstand in einem Porcellantiegel zu glühen.

Hierbei geht die salpetersaure Magnesia in reine Magnesia, das Chlormagnesium in unlösliches basisches Chlormagnesium über. Die geglühte Masse behandelt man mit Wasser, und untersucht die von dem ungelöst gebliebenen Rückstande abfiltrirte Flüssigkeit auf Kali und Natron, wie unter α angegeben worden ist.

Wenn aber in der zu untersuchenden Substanz Schwefelsäure enthalten ist, so muss ein anderer Gang eingeschlagen werden. Enthält sie, ausser Schwefelsäure, noch Salpetersäure oder Chlor, so setzt man zu der geglühten Masse etwas Schwefelsäure, und verdampft den Ueberschuss derselben durch gelindes Glühen. Man löst darauf den Rückstand in Wasser auf, und setzt zu der Auflösung eine Auflösung von essigsauerm Baryt im Ueberschuss, wodurch die Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt gefällt wird. Die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit enthält überschüssig zugesetzten essigsauren Baryt, essigsäure Magnesia und die Alkalien, wenn sie zugegen sind, an Essigsäure gebunden. Man verdunstet die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne und glühet den erhaltenen Rückstand in einem Porcellantiegel, oder besser in einem Platintiegel. Nach dem Glühen übergiesst man den Rückstand mit Wasser; es bleiben dann kohlen-saurer Baryt, kohlen-saure oder reine Magnesia ungelöst zurück, während die etwa vorhandenen Alkalien als Carbonate aufgelöst werden. In dieser Auflösung kann man sich nun leicht von der Gegenwart des Kalis und Natron nach α überzeugen. — Statt des essig-sauren Baryts kann man sich auch des Barytwassers bedienen; es fällt dadurch neben der Schwefelsäure auch die Magnesia nieder. Zu der filtrirten Flüssigkeit setzt man kohlen-saures Ammoniak, wodurch das überschüssige Barytwasser als kohlen-saurer Baryt abgeschieden wird. Die davon getrennte Flüssigkeit verdunstet man zur Austreibung des überschüssig zugesetzten kohlen-sauren Ammoniaks, und findet dann die fixen Alkalien auf die mehrfach angegebene Weise.

D. Bei dem Gange dieser Untersuchung ist es unmög-

lich, sich von der Gegenwart des Ammoniaks zu überzeugen. Man erkennt dasselbe, wenn ein Theil der zu untersuchenden Substanz mit Kalilauge übergossen und etwas erwärmt wird. Es entwickelt sich dann ein ammoniakalischer Geruch, und ein mit Essigsäure benetzter Glasstab bringt, über der Oberfläche gehalten, weisse Nebel hervor.

2) Gang der Analyse, um die Säuren zu finden.

A. Man übergießt zuerst einen Theil der concentrirten Auflösung der Verbindung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, um sich durch das etwa entstehende Brausen von der Gegenwart der Kohlensäure oder des Schwefels zu überzeugen.

a) Ist das mit Brausen entweichende Gas geruchlos, so ist Kohlensäure vorhanden.

b) Hat das Gas den üblen Geruch des Schwefelwasserstoffs, so ist Schwefel als Schwefelmetall in der Verbindung. In diesem Falle kann aber auch noch Kohlensäure vorhanden seyn, deren Gegenwart man indessen bei dem ferneren Gange der Analyse findet.

B. Einen andern Theil der Auflösung der Verbindung, die neutral oder doch wenigstens nicht sehr sauer seyn muss, versetzt man mit einer Auflösung von Baryumchlorid (bei Gegenwart von Silberoxyd, Quecksilberoxydul oder Bleioxyd muss salpetersaurer Baryt genommen werden). Entsteht dadurch ein Niederschlag, so können Schwefelsäure, Phosphorsäure, arsenige Säure, Arsensäure, Chromsäure, Borsäure oder auch Kohlensäure in der Verbindung zugegen seyn. Man sammelt den Niederschlag auf einem Filter, und wäscht ihn etwas aus.

a) Man setzt darauf zu dem Niederschlage verdünnte Chlorwasserstoffsäure (war salpetersaurer Baryt angewandt worden, so nimmt man Salpetersäure). Entsteht dadurch ein Brausen, so ist Kohlensäure vorhanden.

b) Löst sich der Niederschlag vollständig in Chlorwas-

erstoffsäure oder Salpetersäure, so ist keine Schwefelsäure zugegen; bleibt aber dabei ein Rückstand, so ist Schwefelsäure in der Verbindung.

c) Die Auflösung des Niederschlags in der Säure, oder die, bei Gegenwart von Schwefelsäure, von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirte saure Flüssigkeit wird mit Ammoniak versetzt. Entsteht dadurch eine Trübung, so kann sie von Phosphorsäure, arseniger Säure, Arsensäure, Chromsäure, mitunter auch von Borsäure herrühren.

d) Giebt die saure Auflösung des Niederschlags oder auch die reine angesäuerte Auflösung der Verbindung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag, so rührt derselbe von der Anwesenheit der arsenigen Säure her. — Die Verbindung giebt dann mit Soda auf Kohle einen Knoblauchgeruch zu erkennen.

Durch Schwefelwasserstoff kann aber auch Schwefel gefällt werden, wenn Chromsäure zugegen ist. In diesem Falle sieht nach dem Einleiten des Gases die Flüssigkeit grün aus. Auch ertheilt dann eine Probe des Niederschlags einer Perle von Phosphorsalz eine smaragdgrüne Farbe, und eine Probe des Niederschlags oder, auch der ursprünglichen Substanz entwickelt beim Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure Chlorgas unter Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd.

e) Ist im vorigen Versuche ein Niederschlag entstanden, so filtrirt man denselben ab, leitet abermals Schwefelwasserstoff in das Filtrat, und stellt dasselbe in gelinde Wärme. Setzt sich nun ein blassgelber Niederschlag ab, so beruht er auf der Gegenwart der Arsensäure. Ob der Niederschlag wirklich arsenhaltig oder bloss Schwefel ist, erkennt man leicht mit Soda auf Kohle.

f) Nach Abscheidung der arsenigen Säure und Arsensäure mittelst Schwefelwasserstoff (d und e) erwärmt man die saure Flüssigkeit längere Zeit, um allen darin noch befindlichen Schwefelwasserstoff auszutreiben, filtrirt und prüft

sie dann durch Curcumapapier, welches damit getränkt nach dem Trocknen braun wird, wenn Borsäure zugegen ist, so wie durch schwefelsaure Magnesia mit einem Zusatze von Ammoniak auf Phosphorsäure.

C. Von der Gegenwart einer Chlorverbindung überzeugt man sich, wenn in der Auflösung der Substanz durch salpetersaures Silberoxyd ein weisser Niederschlag entsteht, der durch Salpetersäure nicht wieder verschwindet.

D. Die Gegenwart der Salpetersäure endlich erkennt man leicht an der entstehenden schwarzbraunen Färbung, wenn man etwas von der Auflösung der Verbindung mit einem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure versetzt, und dann einige Tropfen einer Eisenoxydulauflösung hinzufügt.

Neunter Abschnitt.

Anleitung zur qualitativen Untersuchung von zusammengesetzten Verbindungen, die sich in Wasser entweder nur theilweise oder gar nicht auflösen lassen, hingegen in Säuren auflöslich sind, und deren Bestandtheile sich unter denen befinden, welche S. 56—57 aufgeführt worden.

Zu diesen Verbindungen gehören die, welche S. 73 genannt sind. Ausser diesen können nach dieser Anleitung noch alle Legirungen untersucht werden, welche die Metalle der S. 56—57 aufgezählten Basen enthalten.

Die Verbindung wird zuerst mit Wasser behandelt. Löst sich ein Theil derselben darin auf, so wird diese Auflösung ebenso untersucht, wie es im vorigen Abschnitte angegeben worden ist. — Löst sie sich darin nicht, so löst man sie in Chlorwasserstoffsäure, oder, wenn Bleioxyd, Silberoxyd oder Quecksilberoxydul vorhanden sind, in Salpetersäure auf. Die Einwirkung unterstützt man durch Wärme, besonders wenn Schwefelmetalle zugegen sind. In diesem Falle kann man

sich häufig mit vielem Vortheile des Königswassers bedienen, welches auch Verbindungen angreift, auf die weder Chlorwasserstoffsäure noch Salpetersäure einzeln einwirken.

Auf dieselbe Weise, wie man mit den in Wasser ganz unlöslichen Substanzen verfährt, behandelt man den Theil der Verbindung, der als Rückstand bleibt, wenn die Verbindung theilweise durch Wasser aufgelöst worden ist.

Die Metallegirungen sind meistens in Salpetersäure, einige wenige auch schon in Chlorwasserstoffsäure löslich; noch andere werden nur durch Königswasser aufgelöst. Weiter unten wird übrigens von der Analyse der Legirungen noch besonders die Rede seyn.

1) Gang der Analyse, um die Basen zu finden.

Der Gang der Analyse, um in der sauren Auflösung die Basen zu finden, ist zwar in vielen Stücken dem ähnlich, welcher in dem Abschnitte S. 84 bei der Analyse der in Wasser löslichen Verbindungen angegeben ist; er enthält indessen einige Modifikationen, weil es bei jener Untersuchung nicht nöthig war, Rücksicht auf Erden und Metalloxyde zu nehmen, wenn Phosphorsäure, arsenige Säure, Arsensäure, Kohlensäure und selbst in manchen Fällen Borsäure vorhanden waren, und weil umgekehrt, wenn diese zugegen waren, die Abwesenheit der Erden und Metalloxyde dadurch schon hinlänglich bewiesen wurde, da die Verbindungen, welche sie unter einander bilden, im Wasser unlöslich sind, wenigstens wenn sie keinen grossen Ueberschuss von Säure enthalten. Aus demselben Grunde war es nicht nöthig, auf Schwefel zu untersuchen, wenn eigentliche Metalloxyde in der Verbindung zugegen waren.

A. Man setzt zu der sauren Auflösung Schwefelwasserstoff, und behandelt darauf den entstandenen Niederschlag mit Ammoniumsulphid gerade auf dieselbe Weise, wie es in der Anleitung S. 86 angegeben worden ist. Man kann sich durch das Löthrohr vorläufig von der Gegenwart des Arsens,

der arsenigen Säure oder Arsensäure in der Verbindung überzeugt haben, um vor der Anwendung des Schwefelwasserstoffs die Auflösung mit schwefliger Säure zu behandeln; das in den gefällten Schwefelmetallen enthaltene Schwefelarsen löst sich dann ebenfalls im Ammoniumsulphid auf. Wenn nun zu gleicher Zeit noch Zinnoxid und Antimonoxid vorhanden sind, so ermittelt man die Gegenwart dieser Metalle in der Auflösung der Schwefelverbindungen derselben in Ammoniumsulphid am besten auf folgende Weise: Aus der filtrirten Auflösung der Schwefelmetalle fällt man dieselben durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure, und behandelt sie im frisch gefällten Zustande in der Kälte mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak. Diese löst vorzugsweise das Schwefelarsen auf, während Schwefelantimon und Schwefelzinn nur in sehr geringer Menge aufgenommen werden. Aus der Auflösung in kohlensaurem Ammoniak fällt man das Schwefelarsen durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Das vom kohlen-sauren Ammoniak nicht gelöste Schwefelantimon und Schwefelzinn behandelt man nach S. 87.

Haben sich die durch Schwefelwasserstoff aus der sauren Auflösung der Verbindung gefällten Schwefelmetalle nicht gänzlich oder gar nicht in Ammoniumsulphid aufgelöst, so können in der Verbindung noch Cadmiumoxyd, Bleioxid, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd zugegen seyn. Man erkennt diese Metalle gerade so, wie es im vorhergehenden Abschnitte S. 88 angegeben worden ist.

B. Die Flüssigkeit, welche von dem Niederschlage getrennt ist, der durch Schwefelwasserstoff entstanden war, wird dann auf die im vorigen Abschnitte erwähnte Weise geprüft, ob noch fixe Basen darin sind. Ist diess der Fall, so übersättigt man die Auflösung mit Ammoniak, und fügt dann Ammoniumsulphid hinzu. Der dadurch entstandene Niederschlag kann herrühren von der Gegenwart des Eisenoxids, Eisenoxyduls, Nickeloxids, Kobaltoxids.

Zinkoxyds, Manganoxyduls, Chromoxyds und der Alaunerde; es können aber auch in diesem Niederschlage noch Magnesia, Kalk, Strontian und Baryt enthalten seyn, wenn diese an Phosphorsäure oder Borsäure gebunden sind. Diesen Niederschlag behandelt man im Anfange eben so, wie es bei der Untersuchung der unter ähnlichen Umständen gefällten Basen im vorigen Abschnitte angegeben ist. Er wird mit Chlorwasserstoffsäure digerirt, und der etwa gebliebene schwarze Rückstand abfiltrirt.

a) Die chlorwasserstoffsäure, mit Salpetersäure oxydirte Auflösung versetzt man mit verdünnter Schwefelsäure.

α) Sind Baryt und Strontian in der Auflösung, so werden sie vollständig niedergeschlagen; auch Kalk wird, wenn er in grosser Menge vorhanden ist, dadurch zum Theil gefällt. Man filtrirt den Niederschlag, ohne ihn auszusüssen, und behandelt ihn darauf mit viel Wasser; wird dadurch kein schwefelsaurer Kalk aufgelöst, so kann er nur schwefelsauren Strontian und Baryt enthalten; wird aber ein Theil davon aufgelöst, so kann noch Kalk zugegen seyn. Von der Gegenwart des Kalks überzeugt man sich leicht durch die Auflösung eines oxalsauren Salzes; den ungelösten Rückstand prüft durch Behandlung mit einer Auflösung von kohlen-saurem Kali oder Natron u. s. w. auf Baryt und Strontian nach S. 83.

β) Die von den schwefelsauren Erden abfiltrirte saure Flüssigkeit wird mit Ammoniak übersättigt. Dadurch werden Alaunerde, Chromoxyd und Eisenoxyd gefällt, aber auch Magnesia, wenn Phosphorsäure in der Flüssigkeit ist. Man wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, und kocht ihn mit Kalilauge, wodurch nur die Alaunerde sich auflöst, während die übrigen drei Basen nicht aufgelöst werden, aber ihre Phosphorsäure grösstentheils verlieren. In der abfiltrirten kalinischen Flüssigkeit lässt sich die Alaunerde durch Ammonium-

chlorid an dem entstehenden weissen Niederschlage erkennen. Von dem beim Kochen mit Kalilauge gebliebenen Rückstande wird ein kleiner Theil in einer Perle von Borax oder Phosphorsalz aufgelöst, welche bei Gegenwart von Chromoxyd eine smaragdgrüne Farbe annimmt. Der Rest des Rückstandes wird in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und die Lösung in zwei Theile getheilt. Den einen Theil versetzt man mit Kaliumeisen-cyanür; entsteht ein blauer Niederschlag, so ist Eisen vorhanden, und giebt die reine Auflösung der Verbindung in Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von Goldchlorid einen braunen Niederschlag von metallischem Golde, so ist das Eisen als Oxydul zugegen. Den andern Theil der chlorwasserstoffsäuren Auflösung des Rückstandes versetzt man mit Weinsteinssäure, übersättigt hierauf mit Ammoniak, wobei Chromoxyd und Eisenoxyd aufgelöst bleiben, und fügt eine Auflösung von phosphorsaurem Natron hinzu; bei Gegenwart von Magnesia entsteht nun ein weisser fein krystallinischer Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia.

γ) Die von dem durch Ammoniak erzeugten Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit kann noch eine Portion Chromoxyd, ferner Manganoxydul und Zinkoxyd enthalten. Man prüft sie auf die S. 91 β angegebene Weise.

b) Der bei der Behandlung der durch Ammoniak und Ammoniumsulphid gefällten Basen mit Chlorwasserstoffsäure unlöslich gebliebene schwarze Rückstand, welcher Nickel und Kobalt enthalten kann, wird nach S. 91 auf diese Metalle geprüft.

C. und D. Man verfährt eben so, wie es S. 92—96 angegeben worden ist. Auf die Anwesenheit der Alkalien braucht man hier kaum Rücksicht zu nehmen, weil diese mit den Säuren, von denen hier die Rede ist, im Wasser auflösliche Salze bilden. Indessen ist doch zu bemerken, dass

einige unlösliche Doppelsalze von Erden und Alkalien mit Phosphorsäure, sowie mit Arsensäure existiren.

B) Gang der Analyse, um die Säuren zu finden.

a) Die Anwesenheit der Kohlensäure in allen, und des Schwefels in einigen dieser Verbindungen, erkennt man durch das Brausen, welches entsteht, wenn ein Theil mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen wird. Ist das mit Brausen entweichende Gas geruchlos, so besteht es nur aus Kohlensäure, riecht es aber nach Schwefelwasserstoff, so können Schwefel und Kohlensäure zusammen vorhanden seyn. In diesem Falle leitet man das Gas aus einem kleinen Entwicklungsapparate in Kalkwasser; entsteht darin ein weisser Niederschlag, der sich mit Brausen in Säuren löst, so beweist diess die Gegenwart der Kohlensäure in der Verbindung.

b) Ein Theil der Verbindung wird in Chlorwasserstoffsäure, oder bei Anwesenheit von Silberoxyd, Quecksilberoxydul oder Bleioxyd, in Salpetersäure aufgelöst. Entsteht in der mit Wasser verdünnten Auflösung auf Zusatz der Auflösung eines Barytsalzes ein weisser Niederschlag, so ist in der Verbindung Schwefelsäure enthalten. — Wird ein Theil der Verbindung mit Salpetersäure erhitzt, und entsteht dadurch eine Einwirkung unter Entwicklung von braunrothen Dämpfen und unter Abscheidung von Schwefel, und gibt dann erst die mit Wasser verdünnte und filtrirte Flüssigkeit einen Niederschlag auf Zusatz von salpetersaurem Baryt, so ist in der Verbindung ein Schwefelmetall. Wenn der Schwefel an Quecksilber gebunden ist, muss statt der Salpetersäure Königswasser genommen werden; in diesem Falle entweicht Chlor. (Man vergleiche hiemit das, was S. 77 gesagt worden ist.)

c) Chromsäure, arsenige Säure, Arsensäure, Borsäure, Salpetersäure, Chlor und Phosphorsäure werden auf die S. 97—98 angegebene Weise ermittelt.

Zehnter Abschnitt.

Anleitung zur qualitativen Untersuchung der metallischen Legirungen.

Sind die Metalle der S. 56—57 genannten Oxyde im metallischen Zustande mit einander als Legirungen verbunden, so kann man bei der Analyse derselben, nachdem man die Legirung in Salpetersäure oder in Königswasser aufgelöst hat, zwar denselben Gang befolgen, wie er bei den in Wasser unlöslichen, in Säuren aber auflöselichen Substanzen S. 98 angegeben ist; man gelangt indessen leichter und schneller zum Ziele, wenn man folgenden etwas abweichenden Gang der Untersuchung wählt:

Die Legirung wird, ist sie spröde, als Pulver, ist sie dehnbar, entweder als ausgeplattetes und zerschnittenes Blech, oder als Feilspähne angewandt.

Man kann sie vorläufig durch einige Versuche mittelst des Löthrohes auf Kohle, auf Arsen und Antimon untersuchen, wobei zu bemerken ist, dass sehr kleine Mengen von Arsen, wenn sie mit grossen Quantitäten von Eisen, Nickel und Kobalt verbunden sind, sich oft schwer durch das Löthrohr entdecken lassen.

A. Man behandelt einen Theil der fein zertheilten Legirung mit reiner, mässig starker Salpetersäure in einem Kolben, und erhitzt so lange, bis bei neuem Zusatz von Säure keine Einwirkung mehr wahrzunehmen, oder bis eine gänzliche Auflösung erfolgt ist.

Ist die Auflösung nicht vollständig erfolgt, so besteht der Rückstand entweder aus Metall, das durch die Salpetersäure nicht angegriffen wird (Gold), oder aus Oxyden, welche in Salpetersäure nicht löslich sind (Zinnoxid, Antimonoxid und selbst arsenige Säure, die nur in ge-

ringer Menge von Salpetersäure aufgelöst wird, und besonders beim Erkalten sich absetzt), oder aus Gemengen von beiden.

Besteht der Rückstand bloss aus den weissen Oxyden, so wird er abfiltrirt und ausgesüsst. Man behandelt ihn mit Ammoniak in der Wärme, filtrirt nach dem Erkalten, und wäscht mit salmiakhaltigem Wasser aus. Es löst sich fast nur arsenige Säure auf, die man aus der Auflösung nach Uebersättigung durch Chlorwasserstoffsäure mittelst Schwefelwasserstoff fällen kann. Das Ungelöste behandelt man auf die S. 87 beschriebene Weise.

Bei Abwesenheit von Zinnoxid übergiesst man den in Salpetersäure unlöslichen Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure, fügt etwas chloresures Kali hinzu, und erwärmt das Ganze. Er löst sich dadurch auf, besonders wenn noch etwas Weinsteinsäure hinzugefügt wird. Man übersättigt, nachdem noch Salmiak hinzugesetzt ist, mit Ammoniak, wodurch kein Niederschlag entsteht, und setzt eine mit Ammoniak übersättigte Mischung von aufgelöster schwefelsaurer Magnesia, Weinsteinsäure und Salmiak hinzu, wodurch das aufgelöste Arsen als arsensaure Ammoniak-Magnesia gefällt wird. In der davon abfiltrirten Flüssigkeit fällt man, nach Uebersättigung derselben mittelst Chlorwasserstoffsäure, das aufgelöste Antimon durch Schwefelwasserstoff.

Besteht der Rückstand nur aus Metall (Gold) ohne Einmischung von einem weissen Oxyde, so setzt man zu der Salpetersäure Chlorwasserstoffsäure, wodurch eine vollständige Lösung erfolgt, in der man sich durch Eisenvitriol, Zinnchlorür etc. leicht von der Gegenwart des Goldes überzeugt.

B. Ist die Auflösung der Legirung in Salpetersäure vollkommen oder nur zum Theil erfolgt, so kann man zu der verdünnten salpetersauren Auflösung verdünnte Schwefelsäure setzen; bei Gegenwart von Bleioxid erfolgt dann eine Fällung. (Da die Legirung lange mit Salpetersäure erhitzt, und ein Uebermaass der Säuren angewandt worden ist, so

kann, bei Anwesenheit von Quecksilber in der Legirung, durch verdünnte Schwefelsäure nicht wohl eine Fällung von schwefelsaurem Quecksilberoxydul entstehen.)

C. Ist durch verdünnte Schwefelsäure eine oder keine Fällung erfolgt, so wird zu der filtrirten oder nicht filtrirten Lösung etwas Chlorwasserstoffsäure gesetzt, wodurch das etwa vorhandene Silberoxyd als Chlorsilber fällt, welches nach dem Abfiltriren und Auswaschen sich in Ammoniak vollständig auflösen muss. Bei Gegenwart von etwas Quecksilberchlorür bleibt dabei ein schwärzlicher Rückstand.

D. In die vom Chlorsilber getrennte, oder die durch Chlorwasserstoffsäure nicht geträbte Flüssigkeit leitet man Schwefelwasserstoffgas, wodurch Cadmium, Wismuth, Kupfer und Quecksilber gefällt werden (auch kleine Mengen von Antimon und Arsen, die man indessen nicht zu beachten braucht). Man behandelt diese Schwefelverbindungen mit Salpetersäure, und unterscheidet sie nach dem S. 88 angegebenen Verfahren.

E. Die von den aus der sauren Auflösung gefällten Schwefelmetallen getrennte Flüssigkeit übersättigt man mit Ammoniak und fügt dann Ammoniumsulfid hinzu. Der dadurch erzeugte Niederschlag kann Eisen, Nickel, Kobalt, Zink, Mangan und Chrom enthalten; er wird nach S. 89 weiter geprüft.

Elfter Abschnitt.

Anleitung zur qualitativen Untersuchung von zusammengesetzten Verbindungen, die in Wasser und in Säuren entweder ganz oder doch grösstentheils unlöslich sind, und deren Bestandtheile sich unter den S. 56—57 aufgeführten befinden.

Ist die Verbindung zuerst mit Wasser und darauf mit Säure behandelt worden, und dann ein unlöslicher Rückstand geblieben, so kann dieser besonders nur aus den Substanzen bestehen, von denen S. 82—84 die Rede war. Er besteht also vorzüglich aus schwefelsaurem Baryt, schwefelsaurem Strontian, schwefelsaurem Kalk, schwefelsaurem Bleioxyd und Chlorsilber; aber es können darin noch enthalten seyn: mehrere metaphosphorsaure und einige saure arsensaure Salze, wenn sie stark geglühet worden sind; einige Verbindungen des Chromoxyds; mehrere schwach basische Oxyde, wenn sie stark geglühet sind, wie Zinnoxid etc.; ausserdem Schwefel etc.

A. In Betreff der fünf zuerst genannten Verbindungen, welche hier vorzugsweise zu berücksichtigen sind, verfährt man folgendermassen:

a) Man übergiesst eine Probe der Substanz mit Ammoniumsulfid. Wird sie davon geschwärzt, so ist Chlorsilber oder schwefelsaures Bleioxyd darin, und man geht sogleich zu b über. Verändert sie aber ihre Farbe nicht, so kocht man eine grössere Portion der Substanz mit einer nicht zu verdünnten Auflösung von kohlenensaurem Kali oder Natron eine halbe Stunde lang, filtrirt und wäscht den Rückstand mit Wasser aus.

a) Die abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, und hierauf mit Baryumchlorid versetzt. Ent-

steht dadurch ein weisser Niederschlag, so ist in der Verbindung Schwefelsäure, an eine oder zwei der obengenannten drei Basen Baryt, Strontian und Kalk, oder an alle drei gebunden, vorhanden.

β) Der beim Kochen mit der Auflösung des kohlen-sauren Alkalis gebliebene Rückstand wird mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt. Er löst sich darin ganz oder grösstentheils auf. Die nöthigenfalls filtrirte Auflösung untersucht man nach S. 92 auf Baryt, Strontian und Kalk.

b) Wird eine Probe der Substanz von Ammoniumsulphid geschwärzt, so kocht man ebenfalls eine grössere Portion mit einer Auflösung von kohlen-saurem Kali oder Natron eine halbe Stunde lang, filtrirt die Flüssigkeit und wäscht den Rückstand mit Wasser auf.

α) In der filtrirten Flüssigkeit überzeugt man sich wie oben von der Gegenwart der Schwefelsäure, welche nun auch an Bleioxyd gebunden gewesen seyn kann.

β) Den Rückstand behandelt man mit verdünnter Salpetersäure, welche die entstandenen kohlen-sauren alkalischen Erden Baryt, Strontian und Kalk, sowie das entstandene kohlen-saure Bleioxyd auflöst; letzteres fällt man mit Schwefelwasserstoff, und in der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit ermittelt man die drei andern Basen nach S. 92.

γ) Das in Salpetersäure Ungelöste wird mit Ammoniak digerirt, wodurch sich das Chlorsilber auflöst, das aus dieser Auflösung wiederum durch Uebersättigen mit Salpetersäure niederfällt.

Man kann auch folgenden Weg der Untersuchung einschlagen: Man kocht die Verbindung mit chlorfreier Kalilauge, wodurch die schwefelsauren alkalischen Erden nicht angegriffen werden, das schwefelsaure Bleioxyd aufgelöst und das Chlorsilber zersetzt wird. Die alkalische Auflösung wird mit Wasser verdünnt, mit Salpetersäure übersättigt und in

zwei Theile getheilt; in dem einen Theile findet man das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff oder durch verdünnte Schwefelsäure, in dem andern Theil das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd. — Den unlöslichen Rückstand wäscht man mit Wasser aus, und behandelt ihn mit verdünnter Salpetersäure, worin sich das Silberoxyd auflöst, welches durch Chlorwasserstoffsäure leicht zu erkennen ist. — Die von der Salpetersäure nicht gelösten schwefelsauren alkalischen Erden werden durch Kochen mit einer Auflösung von kohlensaurem Alkali zersetzt, und nach a) weiter untersucht.

B, C, D und E. Hier gilt dasselbe, was S. 83 — 84 gesagt worden ist.

Zwölfter Abschnitt.

Anleitung zur Auffindung von Substanzen, in denen alle bekannten unorganischen Bestandtheile enthalten seyn können.

Es ist nicht möglich, eine Anleitung zur Untersuchung von unbekanntem Substanzen, in denen die verschiedensten unorganischen Bestandtheile vorkommen können, mit derselben Bestimmtheit und Ausführlichkeit zu geben, wie von solchen, welche nur eine gewisse Zahl von Bestandtheilen enthalten. Man muss hierbei der Umsicht und dem richtigen Gefühle des Untersuchers den einzuschlagenden Weg der Analyse überlassen. Es wird daher im Folgenden besonders nur gezeigt werden, wie bei einer solchen Untersuchung die verschiedenen Bestandtheile in Gruppen gebracht werden können; nach einer solchen Sonderung ist die Untersuchung der einzelnen Gruppen leichter, und es ist dann schwerer möglich, den einen oder andern Bestandtheil, wenigstens wenn er nicht in zu geringer Menge vorhanden, zu übersehen.

Zunächst ist es bei der qualitativen Untersuchung jeder

unbekannten Substanz zweckmässig, ganz ähnlich zu verfahren, wie in den vorhergehenden Abschnitten gezeigt wurde. Man prüft zuerst das Verhalten zum Wasser und bestimmt einen Theil der Verbindung zur Auffindung der Basen, und einen andern zur Auffindung der Säuren. Aus den frühern Abschnitten weiss man, dass bei dem Gange der Analyse, um die Basen zu finden, oft zugleich auch mehrere Säuren entdeckt werden können. Ferner braucht kaum wieder darauf aufmerksam gemacht zu werden, dass gewisse Bestandtheile in einer und derselben Substanz nicht zusammen vorkommen können.

1) Qualitative Untersuchung der in Wasser löslichen Substanzen.

A. Auffindung der Basen.

Bei dieser Untersuchung kann man besonders den Gang zu Grunde legen, der in den Abschnitten S. 61 und S. 85 befolgt ist.

a) Die Auflösung wird zuerst durch Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure sauer gemacht.

Die Auflösungen der kohlen sauren Salze entwickeln unter Brausen Kohlensäure, und die auflösiichen Schwefelverbindungen der Metalle und der alkalischen Erden zersetzen sich unter Entbindung von Schwefelwasserstoffgas.

Hat man Chlorwasserstoffsäure zu einer concentrirten Auflösung gesetzt, und bemerkt man in der Kälte, oder wenn das Ganze erwärmt wird, einen Geruch nach Chlor, so ist diess ein Beweiss, dass in der wässrigen Auflösung Mangan oxyd, Mangansäure, Uebermangansäure, Eisensäure, Ceroxyd, Vanadinsäure, Chromsäure, Tellursäure oder Selensäure enthalten gewesen sind; wenn das Erwärmen so lange fortgesetzt wird, dass keine Entwicklung von Chlor mehr stattfindet, so sind diese Bestandtheile, wenigstens zum Theil, in Mangan oxydul, Eisen oxyd, Ceroxyd, Vanadinoxyd, Chromoxyd, tellurige Säure oder in selenige Säure verwandelt, und können als solche in der Auflösung

entdeckt werden. — Auch chlorsaure Salze und Verbindungen von unterchlorigsauren Salzen mit Chlormetallen können bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure Chlor entwickeln, sowie auch bromsaure, jodsaure und salpetersaure Salze.

Diese Reaction ist eine sehr wichtige und entscheidende, und sie kann die Auffindung mancher Bestandtheile sehr wesentlich erleichtern.

Durch den Zusatz einer Säure zur Auflösung der Substanz kann in einigen Fällen ein Niederschlag hervorgebracht werden, wenn die hinzugesetzte Säure die in der Auflösung befindliche Säure, sobald diese unlöslich oder schwerlöslich ist, ausscheidet. Ein solcher Niederschlag ist nicht zu verwechseln mit demjenigen, welchen manche Säuren in Auflösungen hervorbringen, wenn sie mit den darin enthaltenen Basen unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen hervorbringen, wie z. B. die Schwefelsäure in den Auflösungen der Salze der alkalischen Erden, des Bleioxyds und des Quecksilberoxyduls, oder die Chlorwasserstoffsäure in den Auflösungen der Salze des Silberoxyds, Quecksilberoxyduls, Bleioxyds u. s. w. Jener ersterwähnte Niederschlag erzeugt sich gewöhnlich nur durch einen geringen Zusatz der stärkern Säure, und löst sich meist in einem Uebermaass derselben wieder auf. Wieder auflöslich ist der Niederschlag bei den Verbindungen der Alkalien mit der Alaunerde, Beryllerde, Molybdänsäure und selbst der Tantal säure und Pelopsäure (bei den beiden letztern wird durch überschüssige Säure nur eine opalisirende Auflösung erzeugt); nicht wieder auflöslich ist er bei den Auflösungen der Niobsäure und Wolframsäure. Auch Kieselsäure wird aus einer alkalischen Lösung in einigen Fällen durch eine andere Säure niedergeschlagen und im Uebermaasse derselben nicht wieder aufgelöst.

Durch Säuren werden aber auch aus den Auflösungen der Cyanide der schweren Metalle in den alkalischen Cyan-

metallen, unter Freiwerdung von Blausäure, jene Cyanide gefällt, weil sie in Wasser und verdünnten Säuren meistens unlöslich sind.

In den Auflösungen der alkalischen Schwefelsalze wird in den meisten Fällen durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure die Schwefelbase, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, zersetzt, während ein in Wasser unlösliches Schwefelmetall ausgeschieden wird, das weiter untersucht werden kann.

Wird indessen in der wässrigen Auflösung der zu untersuchenden Verbindung durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure keine von den angeführten Veränderungen hervorgebracht, so leitet man durch die sauer gemachte Auflösung Schwefelwasserstoffgas. Hierdurch werden, ausser den S. 57 genannten Oxyden, Cadmiumoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, Goldoxyd, Zinnoxidul, Zinnoxid und Antimonoxyd, auch noch mehrere andere, wie: Rhodiumoxyd, Iridiumoxyd, Osmiumoxyd, Osmiumsäure, Palladiumoxydul, Rutheniumoxyd, Platinoxyd, Antimonsäure, die Oxyde des Molybdäns, sowie auch Molybdänsäure, Vanadinsäure, tellurige Säure, Tellursäure, selenige Säure, arsenige Säure, Arsensäure als Schwefelmetalle gefällt. Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, dass statt der Oxyde dieser Metalle auch die Chlor-, Brom-, Jod- und Fluorverbindungen derselben, wenn sie in den Auflösungen enthalten sind, durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Einige von den entstehenden Schwefelmetallen scheiden sich erst spät und vorzüglich erst nach dem Erwärmen ab, worauf besonders Rücksicht zu nehmen ist.

Einige Oxyde werden zwar durch Schwefelwasserstoff aus den sauren Auflösungen als Schwefelmetalle nicht gefällt, doch zersetzen sie denselben, wodurch nach dem Erwärmen Schwefel als ein milchiger, schwer zu filtrirender

Niederschlag abgeschieden wird. Hierher gehören Manganoxyd, die Säuren des Mangans, salpetrige Säure und Chromsäure, wenn diese nicht schon vorher durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt sind, ferner Eisenoxyd, und auch Unterschwefelsäure, schweflige Säure, Chlorsäure, Bromsäure, Jodsäure, Eisensäure und Kobaltsesquioxyd, wenn die Auflösungen der Salze dieser Säuren vorher mit einer Säure versetzt sind. Wenn die zu untersuchende Verbindung keine Oxyde enthält, die durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle gefällt werden, so erweist die Absonderung von Schwefel die Gegenwart eines oder mehrerer dieser nähern Bestandtheile. Während es sehr leicht ist, den abgeschiedenen Schwefel von einem Schwefelmetall zu unterscheiden, so ist es unmöglich, die Abscheidung des Schwefels zu bemerken, wenn zu gleicher Zeit ein Schwefelmetall niederfällt.

Die durch Schwefelwasserstoff gefällten Schwefelmetalle werden darauf mit Ammoniumsulphid auf die S. 86 angegebene Weise behandelt, und mit der erhaltenen Auflösung auch ebenso verfahren. In Ammoniumsulphid lösen sich von den gefällten Schwefelmetallen die auf, deren Oxyde S. 14 genannt sind, also die Schwefelverbindungen des Platins, Iridiums, Goldes, Zinns, Antimons, Molybdäns, Tellurs, Selens, und Arsens. — Auch die Wolframsäure, das Vanadinoxyd und die Vanadinsäure, welche aus sauren Lösungen nicht als Schwefelmetalle gefällt werden können, lösen sich als Oxyde in Ammoniumsulphid auf, und können aus dieser Lösung durch eine Säure als Schwefelmetalle gefällt werden.

Von der Gegenwart des Platins überzeugt man sich leicht in der Auflösung der zu untersuchenden Verbindung dadurch, dass, wenn dieselbe concentrirt ist, eine concentrirte Auflösung von Chlorkalium oder Chlorammonium darin einen gelben Niederschlag hervorbringt. Diese Reaction kann nur durch die Gegenwart von Iridium eine Modifikation erleiden. —

Das Iridium findet man auf ähnliche Weise wie das Platin; der Niederschlag ist aber schwarz, und bei Gegenwart einer grossen Menge Platin röthlich. — Das Molybdän findet man am besten vor dem Löthrohre; erhitzt man nämlich die trockne Verbindung auf Kohle in der äussern Flamme, so verflüchtigt sich das Molybdän als Molybdänsäure und beschlägt die Kohle mit einem gelblichen, oft krystallinischen Pulver, das beim Erkalten weiss wird. Treibt man den Beschlag durch Erhitzen weiter, so bildet sich ein dünner nicht flüchtiger Ueberzug von Molybdänoxyd, welcher nach dem Erkalten dunkel kupferroth und metallglänzend erscheint. Eine Perle von Phosphorsalz wird durch Zusatz einer Molybdänverbindung in der innern Flamme schön grün, eine Perle von Borax unter denselben Umständen braun gefärbt; geschieht die Behandlung in der äussern Flamme, so erscheinen die Perlen nach dem Erkalten fast farblos. Zur Hervorbringung aller dieser Erscheinungen dürfen in der Verbindung nicht zugleich auch Stoffe enthalten seyn, welche dieselben verhindern können; es ist daher besser, vor dem Löthrohre den Niederschlag zu untersuchen, den man durch Chlorwasserstoffsäure aus der Auflösung der Schwefelmetalle in Ammoniumsulphid erhalten hat. — Von der Gegenwart des Tellurs überzeugt man sich bisweilen schon dadurch, dass die Auflösung, wenn sie nicht zu viel Säure enthält, durch Verdünnen mit Wasser milchig wird, wenn das Tellur als tellurige Säure vorhanden ist; ferner durch ihr Verhalten gegen Kalilauge, worin sie sich leicht löst, sowie auch durch das Verhalten der Verbindung vor dem Löthrohre (S. 32) Man muss indessen die tellurige Säure vorzüglich in derjenigen Flüssigkeit aufsuchen, die man durch Behandlung der Schwefelmetalle, welche durch Ammoniumsulphid aufgelöst sind, mit Salpetersäure oder Königswasser erhält. — Das Selen findet man in vielen Fällen schon durch die Behandlung der Verbindung vor dem Löthrohre (S. 28); in der Auflösung erkennt man es vorzüglich daran, dass es durch schweflige

Säure reducirt und als rothes Pulver niedergeschlagen wird, nachdem man die etwa vorhandene Selensäure durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure in selenige Säure verwandelt hat. — Das Arsen wird gewöhnlich leicht durch das Löthrohr erkannt; um zu erfahren, ob dasselbe als arsenige Säure oder Arsensäure vorhanden ist, hat man besonders das verschiedene Verhalten dieser beiden Säuren gegen Schwefelwasserstoff, salpetersaures Silberoxyd, salpetersaures Kupferoxyd, und schwefelsaure Magnesia bei Gegenwart von Salmiak und Ammoniak zu berücksichtigen. Schwefelwasserstoff fällt aus sauren Lösungen die arsenige Säure sogleich und gelb, die Arsensäure erst nach einiger Zeit und blassgelb; salpetersaures Silberoxyd fällt aus neutralen Lösungen die arsenige Säure gelb, die Arsensäure braunroth; schwefelsaures Kupferoxyd fällt aus neutralen Lösungen die arsenige Säure zeisigrün, die Arsensäure blassblau, beide Niederschläge lösen sich in Kalilauge, aus der Auflösung des erstern scheidet sich aber durch Stehen rothes Kupferoxydul, aus der des letztern nichts aus; der Niederschlag, welcher durch Ammoniak und schwefelsaure Magnesia in arseniger Säure entsteht, löst sich in Salmiak, der unter gleichen Umständen in Arsensäure erzeugte ist unlöslich in Salmiak. — Wie die übrigen Metalle, Gold, Zinn und Antimon gefunden werden können, ist schon S. 87 gezeigt worden.

Die Schwefelmetalle, welche von Ammoniumsulfid nicht gelöst werden, sind die des Cadmiums, Bleis, Wismuths, Kupfers, Silbers, Quecksilbers, Palladiums, Rhodiums, Osmiums und Rutheniums. Ueber die Nachweisung der ersten sechs Metalle vergleiche man S. 88. — Das Palladium findet man durch eine Auflösung von Quecksilbercyanid, welche jenes Metall gelblich weiss gelatinös niederschlägt, der Niederschlag ist in Chlorwasserstoffsäure löslich; glühet man ihn, so hinterlässt er reines Palladium, welches sich in starker Salpetersäure auflöst und dadurch vom Platin unterscheiden lässt. — Das Rhodium erkennt man daran, dass die trockne Verbindung durch Zusammenschmelzen mit zwei-

fach-schwefelsaurem Kali eine Masse giebt, die beim Erkalten gelb aussieht. Die Masse löst sich auch mit gelber Farbe in Wasser, diese Lösung wird aber beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure rosenroth. Ausser dem Rhodium lösen sich unter den sogenannten edlen Metallen nur noch das Palladium und Silber in schmelzendem zweifach-schwefelsaurem Kali auf; die geschmolzenen Massen verhalten sich aber nicht so, wie die mit dem Rhodium erzeugte. — Das Osmium wird sehr leicht an dem charakteristischen unangenehmen Geruche erkannt, den die Auflösung beim Erhitzen mit Salpetersäure entwickelt. — Das Ruthenium verhält sich für sich und in seinen Verbindungen besonders charakteristisch gegen schmelzenden Salpeter; dabei entsteht ruthensaures Kali, welches sich mit orangegelber Farbe im Wasser löst, und in dieser Lösung bringen einige Tropfen Salpetersäure einen voluminösen schwarzen Niederschlag von Ruthenoxyd hervor.

b) Nachdem die sauregemachte Auflösung der Verbindung mit Schwefelwasserstoff behandelt worden ist, wird die von den gefällten Schwefelmetallen abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak gesättigt und, ohne Beachtung des dadurch etwa entstehenden Niederschlages mit Ammoniumsulphid versetzt. Man verfährt ganz so, wie es S. 89 bei der Flüssigkeit B gezeigt ist. Hierdurch werden nur die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen, deren Oxyde schon S. 15 aufgeführt sind, also die Schwefelverbindungen des Mangans, Zinks, Eisens, Kobalt, Nickels und Urans gefällt. Die ersten fünf entdeckt man nach S. 89. — Das Uran findet man in der Auflösung dieser Schwefelmetalle in Salpetersäure oder Königswasser durch Behandlung mit kohlsaurem Ammoniak, von welchem das Uranoxyd zu einer gelblichen Flüssigkeit aufgelöst wird, oder auch durch Behandlung der Auflösung mit reinem Ammoniak, in welchem das Uranoxyd unlöslich ist; man kann es hierdurch von den Verbindungen des Nickels, Kobalts, Mangans und Zinks unterscheiden, da diese sowohl in kohlsaurem Ammoniak, als auch in reinem Ammoniak bei Gegenwart von Ammoniaksalzen löslich sind.

Gleichzeitig mit den Schwefelverbindungen der genannten Metalle können aus der Auflösung nicht bloss durch die Uebersättigung mit Ammoniak, sondern auch, wenn die Auflösung neutral war, durch Zusatz von Ammoniumsulphid noch gefällt werden: Alaunerde, Beryllerde, Thorerde, Yttererde mit Terbinerde und Erbinoxid, Ceroxid und Ceroxid mit Lanthanoxid und Didymoxid, Zirkonerde, Titansäure, Chromoxid, Tantsäure, Pelopsäure und Niobsäure, wie bereits S. 15 angegeben ist. Man löst den durch Ammoniak und Ammoniumsulphid entstandenen Niederschlag in Salpetersäure auf, erwärmt so lange, bis aller Schwefelwasserstoff zerstört ist, lässt erkalten und setzt Kalilauge im Ueberschuss hinzu. Hiedurch werden von den anfangs gefällten Substanzen nur Zinkoxid, Chromoxid, Alaunerde und Beryllerde aufgelöst. Aus der abfiltrirten kalinischen Flüssigkeit werden durch Chlorammonium das Chromoxid, die Alaunerde und Beryllerde niedergeschlagen und das Zinkoxid kann dann in der davon getrennten Flüssigkeit leicht durch Ammoniumsulphid nachgewiesen werden. Chromoxid und Beryllerde lassen sich durch Behandlung mit einer Auflösung von kohlenstoffsaurem Ammoniak, worin sich die Alaunerde nicht löst, trennen; kocht man die von der Alaunerde abfiltrirte kohlenstoffsaure Ammoniakflüssigkeit, so fällt das Chromoxid und die Beryllerde nieder. In diesem Niederschlage lässt sich die Gegenwart des Chromoxids schon an der blaulich-violetten Farbe erkennen; um aber dann die Beryllerde bestimmt nachzuweisen, muss man den Niederschlag glühen, wodurch das Chromoxid unlöslich in Säuren wird. Digerirt man nun den Niederschlag nach dem Glühen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, filtrirt vom Chromoxyde ab, und versetzt das Filtrat mit Ammoniak im Ueberschuss, so entsteht bei Gegenwart von Beryllerde eine weisse Fällung. — Der vom Kali nicht aufgelöste Rückstand besteht vorzüglich aus Thorerde, Yttererde und den sie begleitenden Erden, Ceroxid und den dasselbe begleitenden Oxyden, und

Zirkonerde. Es ist bisweilen schwer, diese Substanzen zu unterscheiden, vorzüglich wenn nur kleine Mengen davon in der Auflösung enthalten sind; wegen ihrer grossen Seltenheit und weil sie als Bestandtheile von nur wenigen Silikaten in dem folgenden Abschnitte näher besprochen werden, halte ich es für überflüssig, hier weiter darauf einzugehen. Es ist nur noch zu bemerken, dass bei Gegenwart von Yttererde und Ceroxydul die Beryllerde und selbst die Alaunerde der Auflösung in Kalilauge widersteht, wesshalb fast jede früher dargestellte Yttererde bedeutende Quantitäten von Beryllerde und selbst Alaunerde enthielt. — Die Gegenwart der Titansäure, welche übrigens fast nie in in Wasser löslichen Verbindungen vorkommt, erkennt man, vorzüglich bei Abwesenheit von Kobaltoxyd und Manganoxydul, in dem unaufgelöst gebliebenen Zustande theils durch das Löthrohr (sie ertheilt dem Phosphorsalze in der innern Flamme eine blaue oder violette Farbe), theils bei grössern Mengen durch metallisches Zink, (dasselbe färbt eine saure Auflösung der Titansäure nach und nach blau und später setzt sich ein blauer Niederschlag ab, der durch Stehen weiss wird). Auch wird man schon auf die Anwesenheit der Titansäure geleitet, wenn durch Kochen der aufgelösten Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure ein schwer zu filtrirender Niederschlag entsteht. — Auch Tantalsäure, Pelopsäure, besonders aber Niobsäure können nicht füglich in der sauregemachten Auflösung enthalten seyn, da letztere sich aus ihren alkalischen Auflösungen durch Chlorwasserstoffsäure vollkommen niederschlägt, und die Pelopsäure sowie die Tantalsäure zwar durch ein Uebermaass von Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden können, aber doch nur zu einer trüben Auflösung. Sollten indessen diese drei Säuren in dem durch Ammoniak erzeugten Niederschlage enthalten seyn, so kann man sie auf folgende Weise nicht nur von allen andern Substanzen unterscheiden, sondern auch für qualitative Untersuchungen hinreichend genau von denselben trennen: Man schmilzt den Niederschlag in einem Platintiegel

mit zweifach-schwefelsaurem Kali und behandelt die erkaltete Masse wiederholt mit kaltem Wasser. Dadurch lösen sich alle Substanzen bis auf die drei in Rede stehenden Metallsäuren auf; heisses Wasser darf man nicht anwenden, weil dadurch mehrere Oxyde, die sonst gelöst bleiben, gefällt werden, namentlich die Titansäure u. a. Die Unterscheidung der drei Metallsäuren, welche früher für eine einzige gehalten wurden und in der That die grösste Aehnlichkeit miteinander haben, voneinander glaube ich in gegenwärtiger Schrift schon aus dem Grunde nicht weiter besprechen zu dürfen, weil sie zu den grössten Seltenheiten gehören.

In dem durch Ammoniak und Ammoniumsulphid erhaltenen Niederschlage können ausser den erwähnten Erden nicht wohl noch andere vorhanden seyn, denn die alkalischen Erden werden durch die genannten Fällungsmittel aus einer sauren Auflösung nur dann gefällt, wenn sie mit einer Säure verbunden sind, mit welcher sie eine in Wasser unlösliche Verbindung bilden. Wenn sie mit einem grossen Ueberschusse einer solchen Säure vereinigt sind, so können freilich die sauren Salze derselben in Wasser löslich seyn; eine solche Auflösung wird dann aber so behandelt, wie die Auflösung der in Wasser unlöslichen Substanzen vermittelt Säuren.

c) Die Flüssigkeit, welche von dem durch Ammoniak und Ammoniumsulphid entstandenen Niederschlage abfiltrirt ist, kann an Basen noch enthalten: Magnesia, Kalk, Strontian, Baryt, Lithion, Natron und Kali. Auch wenn die Verbindung Ammoniak enthält, so befindet sich dasselbe in dieser Flüssigkeit; es ist jedoch schon S. 95, D bemerkt worden, dass man zur Auffindung dieses Alkalis einen besondern Theil der Verbindung anwenden muss.

Man behandelt die Flüssigkeit zur Entdeckung obiger Basen, ausser Lithion, so, wie es S. 92 angeführt worden ist. Das Lithion kann, wenn seine Menge gering ist, und besonders, wenn zugleich noch Magnesia und Kali oder Natron zugegen sind, sehr leicht übersehen werden; auch

hat man oft kleine Mengen von Lithion für Magnesia, und umgekehrt kleine Mengen von Magnesia für Lithion gehalten. Hat man zuerst den Kalk, Strontian und Baryt nach S. 92 durch kohlen-saures Ammoniak geschieden, so kann in dem erhaltenen Niederschlage kein Lithion enthalten seyn, wenn die Flüssigkeit vor der Fällung mit kohlen-saurem Ammoniak nicht zu concentrirt gewesen ist. Zu einem Theile der von den kohlen-sauren Erden abfiltrirten Flüssigkeit setzt man darauf phosphorsäures Natron; entsteht dadurch nach dem Concentriren durch Abdampfen, selbst nach einiger Zeit, keine Fällung, so kann dies ein Beweis für die Abwesenheit des Lithions seyn, wenn indessen dadurch ein Niederschlag entsteht, so enthält die Verbindung entweder Lithion oder Magnesia, oder auch beide zugleich. Um diess zu entscheiden, wird ein anderer Theil, der von den Erden abfiltrirten Flüssigkeit bis zur Trockniss abgedampft und geglüheth, um die ammoniakalischen Salze zu verjagen. Der geglühete Rückstand löst sich bei Anwesenheit von Magnesia nur dann vollständig in Wasser auf, wenn die Basen an Schwefelsäure gebunden waren. Ist diess nicht der Fall, so wird nach dem Glühen zu dem Rückstande etwas Schwefelsäure gesetzt, und der Ueberschuss derselben durch gelindes Glühen vollständig ausgetrieben. Man löst darauf den Rückstand in wenig Wasser, und setzt Kalilauge hinzu, welche die Magnesia, aber nicht das Lithion fällt. Entsteht durch Kali keine Fällung, so war Lithion ohne Magnesia vorhanden; entsteht hingegen durch Kali eine Fällung, so muss man sich noch in der von der Magnesia abfiltrirten Flüssigkeit von der Gegenwart oder Abwesenheit des Lithions überzeugen, indem man sie durch phosphorsäures Natron prüft.

Schwerer ist es, bei Gegenwart von Lithion und Magnesia sich zugleich auch von der Gegenwart oder Abwesenheit des Kalis und Natrons zu überzeugen. Ist Lithion ohne Magnesia in der Verbindung, so dampft man einen Theil der von den kohlen-sauren Erden abfiltrirten Flüssigkeit zur Trockne ab, und glüheth den Rückstand zur Verjagung der

ammoniakalischen Salze; darauf löst man einen Theil des Rückstandes in wenig Wasser und setzt Weinsteinssäure hinzu, um das Kali zu finden. Den andern Theil des Rückstandes prüft man vor dem Löthrohre auf Natron. — Ist auch noch Magnesia zugegen, so trennt man diese von den drei Alkalien ebenso, wie sie nach S. 94 bis S. 95 vom Kali und Natron geschieden wird, und zwar am besten nach S. 95 mittelst essigsäurem Baryt. Hat man dann die Alkalien als Carbonate, so hält ihre Erkennung nicht schwer. Bei Abwesenheit von Natron zeigt das Lithion ein so ausgezeichnetes Verhalten vor dem Löthrohre (S. 40), dass man es nicht leicht übersehen kann.

Ausser diesem Wege zur Auffindung der Basen in einer auflöselichen Verbindung, der sich vorzugsweise auf das Verhalten derselben gegen Schwefelwasserstoff und gegen Ammoniumsulphid gründet, kann man auch manchen andern vorschlagen und mit Vortheil benutzen. Und wenn auch in der That keine Methode im Ganzen vortheilhafter und zweckmässiger ist, als die, welche das Verhalten der verschiedenen Basen gegen Schwefelwasserstoff vorzugsweise berücksichtigt, so werden doch andere Methoden, wobei Schwefelwasserstoff und Ammoniumsulphid, wenn auch nicht ganz entbehrt, doch weniger angewandt werden, besonders denjenigen zu empfehlen seyn, für welche die Anwendung jener Reagentien mit Unannehmlichkeiten oder mit Nachtheilen für die Gesundheit verknüpft ist.

Es geht sehr gut an, in einer Auflösung, in welcher Säuren mit Basen verschiedener Art enthalten sind, durch Behandlung mit kohlen Säurem Baryt die Oxyde, welche schwache Basen sind, von denen zu trennen, die stark-basische Eigenschaften haben. Mit den schwach-basischen Oxyden werden zugleich mehrere Säuren gefällt, doch diese in vielen Fällen nur dann, wenn die Auflösung mit etwas Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure versetzt worden ist.

Wenn man dann die Auflösung in der Kälte mit einem

Ueberschuss von kohlen saurem Baryt versetzt und das Ganze fleissig umschüttelt oder umrührt, so bleiben aufgelöst: Kali, Natron, Lithion Ammoniak, Baryt, Strontian, Magnesia, Beryllerde, Yttererde mit den dieselbe begleitenden Erden, Ceroxydul mit den dasselbe begleitenden Oxyden, Manganoxydul, Zinkoxyd, Kobaltoxyd, Nickeloxyd, Eisenoxydul, Bleioxyd, und Silberoxyd.

Gefällt hingegen werden: Alaunerde, Manganoxyd, Eisenoxyd, Cadmiumoxyd, Wismuthoxyd, Uranoxyd, Kupferoxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, (Platinoxyd), Palladiumoxydul, Rhodiumoxyd, (Iridiumoxyd, Goldoxyd), Zinnoxydul, Zinnoxyd, Titansäure, Chromoxyd, Arsensäure, Antimonsäure, Phosphorsäure, Sensäure und Schwefelsäure; die letzten fünf Säuren aber nur, wenn die Auflösung vor dem Zusetzen des kohlen sauren Baryts mit etwas Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure versetzt worden ist. (Platinoxyd und Goldoxyd, die nur höchst selten in Verbindung mit Sauerstoffsäuren in Auflösungen vorkommen, werden nur theilweise, und ersteres erst beim Erhitzen durch kohlen sauren Baryt gefällt.)

Hierbei ist zu bemerken, dass aus den Auflösungen mehrerer Chlorverbindungen, die einzelnen der genannten schwach basischen Oxyde entsprechend zusammengesetzt sind, kohlen saurer Baryt die Oxyde nicht auszuschcheiden vermag, während aus den Verbindungen mit Sauerstoffsäuren diese Oxyde vollständig durch kohlen sauren Baryt gefällt werden. Diese Chloride sind: Quecksilberchlorid, Platinchlorid, Palladiumchlorür, Rhodiumchlorid, Iridiumchlorid und Goldchlorid.

a) Untersuchung der durch kohlen sauren Baryt nicht gefällten Basen.

1) Zu der von den gefällten Oxyden und dem überschüssigen kohlen sauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit, welche

bei Gegenwart von Oxyden, die sich höher oxydiren können, möglichst gegen den Zutritt der Luft geschützt werden muss, setzt man etwas Chlorwasserstoffsäure, wodurch Silberoxyd als Chlorsilber und vielleicht auch Bleioxyd, wenn diess nicht in zu geringer Menge vorhanden war, als Chlorblei gefällt werden. Die Anwesenheit dieser beiden Basen wird man freilich schon gefunden haben, wenn man die Auflösung der Verbindung vor dem Zusetzen des kohlen-sauren Baryts mit Chlorwasserstoffsäure versetzt hatte. Nur wenn Salpetersäure angewandt wurde, können sie jetzt als Chlorverbindungen gefällt werden.

2) Man leitet darauf durch die Auflösung anhaltend Chlorgas, setzt wiederum kohlen-sauren Baryt hinzu und lässt 24 Stunden lang in der Kälte stehen. Dadurch werden gefällt: Eisenoxydul, Kobaltoxyd, Manganoxydul und Cer-
oxydul, welche durch das Chlorgas in Eisenoxyd, Kobalt-
superoxyd, Manganoxyd und Ceroxyd verwandelt und als solche durch den kohlen-sauren Baryt abgetrennt sind.

Den filtrirten Niederschlag, der mit kaltem Wasser ausgewaschen werden muss, löst man durch Erhitzen in Chlorwasserstoffsäure auf, wobei freies Chlor auftritt, und fällt aus der Auflösung durch Ammoniak Eisenoxyd und Ceroxydul (welche wiederum durch schwefelsaures Kali geschieden werden müssen; das schwefelsaure Kali bildet mit schwefelsaurem Ceroxydul ein in schwefelsaurer Kalilösung unlösliches Doppelsalz), während Manganoxydul und Kobaltoxyd grösstentheils gelöst bleiben. Um die beiden letztern Basen, namentlich um bei Gegenwart des Kobaltoxyds das Manganoxydul sicher zu erkennen, kann man entweder die ammoniakalische Auflösung noch Zusatz von Salmiak mit Kali versetzen, wodurch bloss Mangan gefällt wird und in dem Niederschlage durch das Löthrohr nachzuweisen ist; oder man fällt die ammoniakalische Auflösung mit Ammoniumsulfid und behandelt den entstandenen Niederschlag mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, die das Schwefelmangan auflöst und das Schwefelkobalt als einen schwarzen Rückstand ungelöst lässt.

3) Zu der Flüssigkeit, welche von dem in 2) durch kohlensauren Baryt entstandenen Niederschlage abfiltrirt ist, setzt man verdünnte Schwefelsäure. Dadurch fällt der Baryt, welcher sich von dem angewandten kohlensauren Baryt aufgelöst hatte, zugleich mit dem Baryt, welcher in der Substanz etwa vorhanden seyn konnte; ferner der Strontian, eine gewisse Menge Kalk, sowie auch der Theil des Bleioxyds, der als Chlorblei aufgelöst war. Von dem Kalk erhält man um so mehr bei den durch die Schwefelsäure nicht gefällten Basen, je länger man den durch die Schwefelsäure erhaltenen Niederschlag auswäscht. Das Bleioxyd erkennt man leicht an der schwarzen Farbe, welche eine Probe des gewaschenen Niederschlags durch Schwefelwasserstoff annimmt. Es ist einleuchtend, dass man bei diesem Gange der Untersuchung den Baryt, und selbst den Strontian nicht finden kann, wenn man letztern nicht in den gefällten schwefelsauren Salzen aufsuchen, und diese durch Kochen mit einer Auflösung von kohlensaurem Alkali zersetzen will.

4) Die von dem Niederschlage in 3) getrennte Flüssigkeit wird mit Ammoniak übersättigt. Wenn eine genügende Menge ammoniakalischer Salze dadurch gebildet wird, so fällt durch Ammoniak besonders nur Beryllerde und Yttererde nieder. Man löst den Niederschlag nach dem Auswaschen in Chlorwasserstoffsäure und setzt zu der Auflösung Kalilauge, welche im Uebermaasse die Beryllerde wieder auflöst, nicht aber die Yttererde.

5) Ist die in 4) erhaltene ammoniakalische Flüssigkeit blau, so versetzt man einen Theil davon mit Kalilauge; dadurch fällt Nickeloxyd in apfelgrünen Flocken.

6) Einen andern Theil der in 4) erhaltenen ammoniakalischen Flüssigkeit versetzt man mit phosphorsaurem Natron; dadurch wird die Magnesia als phosphorsaure Ammoniakmagnesia niedergeschlagen.

7) Einen dritten Theil der in 4) erhaltenen ammoniakalischen Flüssigkeit kocht man mit einem Ueberchusse von

fixem kohlensauren Alkali bis zur Trockne ein, behandelt den Rückstand mit Wasser und prüft das, was sich nicht gelöst hat, vor dem Löthrohre auf Kohle auf Zinkoxyd. Oder man fällt einen Theil jener ammoniakalischen Flüssigkeit mit Ammoniumsulphid, und prüft den gebildeten Niederschlag (der bei gleichzeitiger Anwesenheit von Nickel grau oder schwarz ist) durch das Löthrohr.

8) Einen vierten Theil der in 4) erhaltenen ammoniakalischen Flüssigkeit prüft man durch Oxalsäure auf Kalk.

9) Einen fünften Theil der in 4) enthaltenen ammoniakalischen Flüssigkeit verwendet man, nachdem man sie nöthigenfalls durch Ammoniumsulphid von den Metalloxyden, und durch kohlensaures Ammoniak vom Kalk befreit hat, zur Entdeckung der Alkaliën nach S. 119.

Es ist übrigens nicht nöthig, in den durch kohlensauren Baryt nicht gefällten Oxyden, die oben S. 122 genannten Chloride aufzusuchen.

b) Untersuchung der durch kohlensauren Baryt gefällten Basen (und Säuren).

Bei der Untersuchung dieser Basen überzeugt man sich zugleich auch von der Gegenwart der wichtigsten oben S. 122 genannten Säuren.

Es ist aber schwerer, die Anwendung des Schwefelwasserstoffs und Ammoniumsulphids bei der Untersuchung dieser schwach basischen Oxyde zu vermeiden, als bei der der starken Basen.

1) Man behandelt das durch kohlensauren Baryt Gefällte mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure in der Kälte. Dabei bleibt die Schwefelsäure und die Selenensäure, mit Baryt verbunden, ungelöst zurück.

2) Man überzeugt sich in einem kleinen Theile der sauren Auflösung mittelst des molybdänsauren Ammoniaks von der Gegenwart oder Abwesenheit der Phosphorsäure und der Arsensäure. Erhält man durch dieses Reagens die

gelbe Färbung, so prüft man vermittelst des Löthrohrs die Substanz auf Arsen.

3) Man fällt aus der Auflösung den in der Kälte aufgelösten kohlen-sauren Baryt durch Schwefelsäure, und kocht die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit anhaltend, wodurch Titansäure und Zinnoxid gefällt werden. Man trennt beide durch Ammoniumsulphid, worin sich das Zinnoxid auflöst.

4) Aus der gekochten und filtrirten Auflösung schlägt man durch Schwefelwasserstoffgas die Oxyde des Antimons, Goldes, Iridiums, Rhodiums, Palladiums, Quecksilbers, Kupfers, Wismuths und Cadmiums nieder. Man scheidet die erstern drei von den letztern sechs durch Ammoniumsulphid, wie in der S. 113 gegebenen Anleitung.

5) Nachdem die filtrirte Flüssigkeit vom aufgelösten Schwefelwasserstoff befreiet ist, sättigt man sie mit kohlen-saurem Alkali, und fällt in der Kälte mit überschüssiger Kalilauge. Hierdurch lösen sich Alaunerde und Chromoxydul, während Eisenoxyd und Manganoxydul ungelöst bleiben. Erstere beide trennt man durch Kochen der kalinischen Auflösung, wobei die Alaunerde aufgelöst bleibt, das Chromoxyd aber niedergeschlagen wird. Es kann als solches oder als Chromsäure in der Substanz enthalten gewesen seyn, denn letztere ist jedenfalls durch die vereinte Wirkung der Chlorwasserstoffsäure und des Schwefelwasserstoffs in Chromoxyd verwandelt worden. — Eisenoxyd und Manganoxydul (letzteres aus dem Manganoxydul durch die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure entstanden) werden auf bekannte Weise von einander getrennt.

B. Auffindung der Säuren.

Der Bequemlichkeit wegen sollen hier mit den Säuren solche einfache Stoffe abgehandelt werden, welche mit Metallen salzähnliche Substanzen bilden, wie z. B. Jod, Brom, Fluor u. s. w., wie diess auch schon mit ähnlichen Stoffen in den frühern Anleitungen der Fall gewesen ist.

Mehrere, und zwar gerade die wichtigsten Säuren findet man schon bei der Untersuchung zur Auffindung der Basen, namentlich wenn man sich der zuletzt gegebenen Anleitung mittelst kohlen-saurem Baryt bedient.

Die Gegenwart einiger Säuren, die in den Auflösungen ihrer Salze beim Erhitzen derselben mit Chlorwasserstoffsäure sich zu einer niedrigen Oxydationsstufe reduciren, kann, wie schon S. 110 bemerkt ist, aus dem dabei sich entwickelnden Chlorgeruche vermuthet werden. Zu diesen Säuren gehören: die Selensäure, die sich dabei in selenige Säure verwandelt; die Chromsäure, die dabei zu Chromoxyd wird, besonders leicht, wenn man gleichzeitig etwas Alkohol hinzufügt; die Mangansäuren, die dadurch zu Manganoxydul werden, und die Eisensäure, welche sich durch Einwirkung einer jeden Säure in Eisenoxyd verwandelt. Auch die Vanadinsäure sowie die Jodsäure, Bromsäure, Chlorsäure und andere Säuren des Chlors werden durch Chlorwasserstoffsäure unter Eathindung von Chlor zersetzt, ebenso auch die Salpetersäure, doch nur im concentrirten Zustande und beim Erhitzen.

Es ist schon S. 111 bemerkt worden, dass einige in Wasser unlösliche Säuren aus ihren Auflösungen durch Chlorwasserstoffsäure gefällt, und durch einen Ueberschuss von Säure nicht wieder aufgelöst werden. Da diese Säuren dort bereits genannt sind, so ist es nicht nöthig, hier weiter Rücksicht darauf zu nehmen.

Ferner bräucht hier auf solche Säuren nicht Rücksicht genommen zu werden, welche durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff in Schwefelmetalle verwandelt, und als solche aus der sauren Auflösung abgeschieden werden; denn von diesen war schon bei dem Gange der Untersuchung, um die Basen zu finden, die Rede.

a) Als erster Versuch, welchen man mit einer unbekanntem Substanz vorzunehmen hat, um dieselbe auf Säuren zu untersuchen, ist wohl anzurathen, dieselbe auf flüchtige Säuren zu prüfen. Diess geschieht auf die Weise, dass

man die Verbindung im trocknen und gepulverten Zustande in einem Reagensglase mit concentrirter Schwefelsäure übergiesst, und wenn sogleich dadurch keine Wirkung wahrgenommen wird, das Ganze mäsaig erwärmt. Die flüchtigen Säuren werden dadurch verjagt, und können dann oft schon durch den Geruch wahrgenommen werden; deutlicher erkennt man sie in einigen Fällen an den weissen Nebeln, die entstehen, wenn ein mit Ammoniak befeuchteter Glasstab so in das Probegas gesteckt wird, dass er die Masse nicht unmittelbar berührt. Die Säuren, welche durch Schwefelsäure, theils unzersetzt, theils zersetzt, verflüchtigt werden, sind: Schweflige Säure, deren Gegenwart dann sogleich durch ihren bekannten stechenden Geruch wahrgenommen werden kann; Unterschwefelsäure und unterschweflige Säure, welche beide durch Zersetzung mittelst Säuren schweflige Säure entwickeln; ebenso Tetrathionsäure und Trithionsäure, welche ebenfalls bei ihrer Zersetzung schweflige Säure entbinden; Salpetersäure, deren Salze in der Kälte mit Schwefelsäure farblose Dämpfe geben; salpetrige Säure, deren Salze mit Schwefelsäure gelbrothe Dämpfe geben; Chlorsäure, deren Salze mit Schwefelsäure Unterchlorsäure entwickeln; Bromsäure, deren Salze mit Schwefelsäure rothbraunes Bromgas und Sauerstoffgas geben; Kohlensäure, deren Salze in fester und aufgelöster Form nicht nur mit Schwefelsäure, sondern auch mit allen andern in Wasser löslichen Säuren Kohlensäuregas unter Brausen abgeben, welches mit Ammoniak keine Nebel bildet; endlich Oxalsäure, die im freien und gebundenen Zustande mit Schwefelsäure unter Brausen in Kohlensäure- und Kohlenoxydgas zerlegt wird.

Die concentrirte Schwefelsäure entwickelt ferner aus den meisten Chlormetallen Chlorwasserstoffsäure; aus den meisten Brommetallen Bromgas, sowie auch schweflige Säure und Bromwasserstoffsäure; aus fast allen Jodmetallen, violettes Jodgas und schweflige Säure; aus den Fluormetallen

Fluorwasserstoffsäure, die sich von allen andern Säuren durch die Aetzung des Glases unterscheidet; aus den Kieselfluor-
metallen Fluorkieselgas und Fluorwasserstoffsäure; aus den Borfluor-
metallen Fluorborgas und Fluorwasserstoffsäure. Die Schwefel-
metalle entwickeln mit concentrirter Schwefelsäure theils Schwefel-
wasserstoffgas, theils schweflige Säure.

Es ist im Allgemeinen leicht, eine durch Schwefelsäure aus ihren Salzen ausgetriebene flüchtige Säure zu erkennen, sie mag durch dieselbe unzersetzt oder zersetzt verjagt worden seyn. In den meisten Fällen erkennt man schon theils am Geruch, theils an der Farbe des entweichenden Gases, welche Säure in der Verbindung enthalten seyn kann; um dann sicher zu seyn, dass man die rechte Säure gefunden hat, braucht man nur die Verbindung noch durch die Reagentien, gegen welche sich die in ihr vermuthete Säure charakteristisch verhält, zu prüfen. Wenn aber mehrere flüchtige Säuren zugleich in einer Verbindung enthalten sind, so kann man allerdings auf diese Weise die eine oder die andere Säure leicht übersehen.

Die schwefligsauren Salze entwickeln bei der Zersetzung mittelst Säuren den charakteristischen Geruch der schwefligen Säure nur dann, wenn sie nicht, was aber gewiss nur selten vorkommt, mit solchen Salzen gemengt sind, die bei der Zersetzung mit Schwefelsäure eine leicht oxydirende Säure oder eine andere oxydirende Substanz entwickeln, wie z. B. die salpetersauren, chloresaurigen Salze. Es gehört viel Uebung dazu, den Geruch der schwefligen Säure im gasförmigen Zustande deutlich zu erkennen, wenn sie mit Chlorgas vermischt ist, durch welches sie bei Abwesenheit von Wasser nicht verändert wird. Auch wenn ein schwefligsaures Salz mit einem Schwefelmetalle vermengt ist, welches durch Einwirkung von Säuren Schwefelwasserstoffgas entwickelt, zerstört dieses die freie schweflige Säure; daher kann dann so wenig das Schwefelmetall an dem sich entwickelnden Geruche nach Schwefelwasserstoff, als das schwefligsaure Salz

an dem Geruche nach schwefliger Säure erkannt werden, wenn nicht das eine oder das andere im Ueberschusse vorhanden ist. Die schwefligsauren Salze lassen sich bei der Zersetzung mit Schwefelsäure eigentlich nur dann an dem Geruche nach schwefliger Säure erkennen, wenn sie mit kohlen-sauren oder oxalsaurer Salzen, oder auch mit Salzen, welche sogenannte feuerbeständige Säuren enthalten, schwieriger schon, wenn sie mit Chlor- und Fluormetallen zusammen vorkommen.

Von den Salzen der Unterschweifelsäure und unterschweifligen Säure, sowie von den Salzen der andern Säuren des Schwefels, welche weniger Sauerstoff als die schweflige Säure enthalten, gilt dasselbe. Die Auflösung eines unterschweifligsauren Salzes giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag, der aber bald braun, und endlich schwarz (in Schwefelsilber verwandelt) wird, während die Flüssigkeit nun Schwefelsäure enthält. Wenn ein unterschweifligsaures Salz mit einem im Wasser auflösliehen Schwefelmetalle zusammen vorkommt, z. B. beim Schmelzen von Schwefel mit Alkalien oder beim Kochen von Schwefel mit wässrigen Auflösungen der Alkalien, so kann die Gegenwart dieses Salzes nur auf die Weise gefunden werden, dass man die Auflösung mit einem neutralen Zinkoxydsalze im Ueberschusse versetzt; dadurch wird das Schwefelzink gefällt, während das unterschweifligsaure Salz nebst dem überschüssigen Zinkoxydsalze aufgelöst bleibt. In der abfiltrirten Flüssigkeit erkennt man nun nach einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure die Gegenwart des unterschweifligsauren Salzes an dem Geruche nach schwefliger Säure und an dem sich absondernden Schwefel. — Da, wenn ein unterschweifligsaures Salz, das mit einem auflösliehen Schwefelmetalle zusammen vorkommt, durch eine verdünnte nicht oxydirende Säure zersetzt wird, die schweflige Säure aus dem erstern erst später entwickelt wird, als der Schwefelwasserstoff aus dem letztern, so kann oft, wenn der Geruch des Schwefelwasserstoffs

sich schon verloren hat, die schweflige Säure noch deutlich an dem Geruche erkannt und durch ihn auf die Gegenwart eines unterschwefligsauren Salzes geschlossen werden.

Die salpetersauren Salze, sowie die salpetrigsauren Salze entdeckt man am sichersten durch ihr Verhalten gegen Eisenoxydauflösungen, resp. bei Gegenwart oder Abwesenheit von Schwefelsäure, indem sie dieselben schwarzbraun färben. Nur wenn geringe Mengen von salpetersauren Salzen mit grossen Mengen von Chlormetallen verbunden sind, erfordert die Erzeugung dieser Reaction einige Vorsicht. Auch an der Eigenschaft, mit verbrennlichen Körpern bei erhöhter Temperatur zu verpuffen, lassen sich die salpetersauren Salze in Gemengen erkennen, doch können sie in dieser Hinsicht mit chlorsauren, bromsauren und jodsauren Salzen verwechselt werden.

Die Gegenwart der chlorsauren und bromsauren Salze lässt sich, wenn sie auch mit mehreren andern Salzen vermischt vorkommen, leicht erkennen, da die meisten derselben im trocknen Zustande bei einer nicht sehr grossen Hitze in einer kleinen Retorte Sauerstoffgas entwickeln, und zwar schon bei einer weit niedrigeren Temperatur, als die salpetersauren Salze. Ebenso verhalten sich die jodsauren Salze. — Sind aber diese Salze gemengt mit solchen, deren Säuren höher oxydirt werden können, namentlich mit Salzen organischer Säuren, so können beim Erhitzen bedeutende Detonationen entstehen, bedeutender, als sie unter ähnlichen Umständen salpetersaure Salze geben würden. — Aber auch mit Salzen anderer Säuren gemengt, zeichnen sich diese Säuren durch ihr Verhalten gegen Chlorwasserstoffsäure, — chlorsaure Salze entwickeln damit gelbgrüne Dämpfe von Chlor und unterchloriger Säure, bromsaure Salze braungelbe Dämpfe von Brom, jodsaure Salze gelbgrüne Dämpfe von Chlor unter gleichzeitiger Gelbfärbung, — und gegen concentrirter Schwefelsäure — chlorsaure Salze entwickeln damit tief grüngelbe Dämpfe von Unterchlorsäure, bromsaure

Salze, Brom- und Sauerstoffgas, jodsaure Salze werden nicht davon zersetzt — aus.

Die kohlen-sauren Salze erkennt man von fast allen Salzen am leichtesten, wenn sie auch mit vielen andern Salzen zusammen vorkommen, und zwar an dem geruchlosen Gase, das sich unter Brausen aus den Auflösungen derselben, selbst wenn diese ziemlich verdünnt sind, beim Zusatze von Säuren entwickelt. Ist gleichzeitig ein Schwefelmetall zugegen, welches mit Säuren Schwefelwasserstoffgas entbindet, so leitet man das Gas in Kalkwasser, welches im Falle eines Kohlensäuregehaltes des Gases trübe wird.

Die oxalsaurigen Salze findet man in der Auflösung durch das ausgezeichnete Verhalten derselben gegen eine Auflösung von schwefelsaurem Kalk, selbst wenn noch andere Salze vorhanden sind. — Unter den freien Säuren ist es nur die Oxalsäure (und die Traubensäure), welche mit schwefelsaurem Kalk einen Niederschlag giebt.

Die mangansaurigen und übermangansaurigen, so wie die eisensaurigen Salze, sind an vielen ihrer Eigenschaften so leicht zu erkennen, dass ihre Gegenwart, wenn sie auch mit mehreren andern Salzen zusammen vorkommen, leicht festgestellt werden kann. Die erstern haben eine tiefgrüne, die zweiten eine purpurrothe, die dritten eine kirschrothe Farbe.

Die Chlormetalle lassen sich im aufgelösten Zustande an ihrem Verhalten gegen eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd leicht erkennen, selbst wenn noch sehr viele Salze anderer Säuren zugegen sind. Die Unauflöslichkeit des entstehenden Niederschlags in Salpetersäure ist hier ein besseres Erkennungsmittel des Chlorsilbers, als die Auflöslichkeit desselben in Ammoniak, da das Chlorsilber zwar durch Ammoniak leicht aufgelöst wird, aber zu gleicher Zeit durch dasselbe oft Substanzen mit weisser Farbe aus der Auflösung gefällt werden, wodurch das gefällte Chlorsilber einem Un-

geübten leicht unlöslich in Ammoniak zu seyn scheinen kann. Diess ist z. B. der Fall, wenn in der Auflösung Quecksilberchlorid enthalten ist. Die Unauflöslichkeit in verdünnter Salpetersäure theilt aber das Chlorsilber mit dem Bromsilber, Jodsilber, bromsauren und jodsauren Silberoxyde.

Die Brommetalle, die Jodmetalle und die bromsauren Salze lassen sich zwar leicht in Auflösungen entdecken, doch kann man bei Gegenwart derselben die eines Chlormetalls leicht übersehen. — Setzt man zu einem Brommetalle Chlorwasser, so wird das Brom frei, und schüttelt man hierauf das Ganze mit Aether, so nimmt dieser das Brom auf und färbt sich dadurch roth. — Behandelt man ein Jodmetall mit Chlorwasser, so wird Jod frei, und zugesetzter Stärkekleister färbt sich nun blau. Setzt man zu der Auflösung eines Jodmetalls salpetersaures Palladiumoxydul, so entsteht ein unlöslicher schwarzer Niederschlag. Dasselbe Reagens erzeugt in den Auflösungen der Chlormetalle keine Trübung, in denen der Brommetalle einen rothbraunen Niederschlag, der aber in Wasser etwas löslich ist. — Destillirt man Brommetalle oder Jodmetalle mit doppelt chromsaurem Kali und concentrirter Schwefelsäure, so entweicht resp. Brom oder Jod, und das Destillat wird durch Schütteln mit Kalilauge farblos; ist aber zugleich ein Chlormetall anwesend, so behält das Destillat nach dem Schütteln mit Kalilauge eine gelbe Farbe. Hat man eine Auflösung, worin sich Chlor-, Brom- und Jodmetall zusammen befinden, mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, so löst Ammoniak aus dem Niederschlage nur das Chlor- und Bromsilber auf, und lässt das Jodsilber ungelöst. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt Salpetersäure das Chlor- und Bromsilber, und schüttelt man diesen Niederschlag mit etwas Chlorwasser, so wird das Brom frei und färbt hinzugesetzten Aether roth.

Die Fluormetalle sind vor allen andern Salzen dadurch ausgezeichnet, dass sie beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure Fluorwasserstoffsäure entwickeln, welche das

Chlor ätzt. — In den Kieselfluorverbindungen findet man das Fluormetall auf dieselbe Weise, und das Fluorkiesel an der Fällung von Kieselsäure, die in der Auflösung derselben durch Alkalien entsteht. — Die Borfluormetalle ätzen bei der Zersetzung mit Schwefelsäure ebenfalls das Glas, und mit Schwefelsäure und Alkohol versetzt, ertheilen sie der Flamme des letztern eine grüne Farbe *).

Wie die Schwefelmetalle in zusammengesetzten Verbindungen gefunden werden können, ist schon oben S. 129 gezeigt worden.

b) Wenn durch Schwefelsäure aus der Verbindung eine flüchtige Säure weder unzerstört noch zersetzt entwickelt worden ist, so können vorhanden seyn: Jodsäure, Phosphorsäure, phosphorige Säure, unterphosphorige Säure, Borsäure, Kieselsäure und mehrere andere Säuren, von deren Auffindung schon bei den Basen die Rede war; auch wenn Selensäure zugegen seyn sollte, erhält man ebenfalls schon bei der Aufsuchung der Basen eine Andeutung davon, weil dann die Verbindung beim Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure Chlor entwickelt, wodurch die Selensäure in selenige Säure verwandelt wird, die sich durch Schwefelwasserstoff als Schwefelselen fällen lässt.

Die jodsauren Salze erkennt man daran, dass sie durch reducirende Mittel (Schwefelwasserstoff, schweflige Säuren etc.) zu Jodmetallen oder zu Jod reducirt, und dann leicht durch Stärkmehl erkannt werden können. Uebrigens ist die Jodsäure von den Säuren der Abtheilung b, (ausser Selensäure) die einzige, welche aus Chlorwasserstoffsäure Chlor entwickelt.

*) Die Cyanmetalle werden beim Erhitzen in einer unten geschlossenen Glasröhre fast sämmtlich schwarz. Mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure entwickeln sie in der Hitze Blausäure. Auch durch Kochen mit Kalilauge werden sie zerlegt, und setzt man dem kalinischen Filtrate Eisenoxyduloxydauflösung und hierauf Chlorwasserstoffsäure hinzu, so entsteht Berlinerblau. —

Die unterphosphorigsauren Salze, so wie die phosphorigsauren Salze können daran leicht erkannt werden, dass sie aus einer freien Chlorwasserstoffsäure enthaltene Quecksilberchloridauflösung Quecksilberchlorür fallen, doch muss das Quecksilberchlorür im Uebermaasse vorhanden seyn, weil sonst metallisches Quecksilber gefällt wird. Die unterphosphorige Säure entwickelt in der Hitze bei Abschluss der Luft nicht selbst entzündliches Phosphorwasserstoffgas (geschieht das Erhitzen an offener Luft, so entzündet sich das Gas von selbst), während Phosphorsäure zurückbleibt; ihre Salze verwandeln sich ebenso durch Erhitzen in phosphorsaure Salze, und die meisten entbinden dabei selbst entzündliches Phosphorwasserstoffgas. Ihre Salze sind sämmtlich unlöslich in Wasser. — Die phosphorige Säure verhält sich in der Hitze ähnlich wie die unterphosphorige Säure; ihre neutralen und basischen Salze verwandeln sich, wie die unterphosphorigsauren Salze, beim Erhitzen in phosphorsaure Salze, entwickeln aber dabei Wasserstoffgas, welches nur selten Spuren von Phosphorwasserstoffgas enthält, und nur ihre sauren Salze geben dabei stets ein Gemisch von Wasserstoffgas und Phosphorwasserstoffgas. Mit Magnesia und Ammoniak giebt die phosphorige Säure ein in Wasser und Ammoniaksalzen unlösliches Doppelsalz.

Die Kieselsäure wird aus ihren alkalischen Lösungen vollständig ausgeschieden, wenn die mit Chlorwasserstoffsäure übersättigte Auflösung bis zur Trockniss abgedampft, und der Rückstand mit Wasser behandelt wird.

Wie Phosphorsäure und Borsäure in zusammengesetzten Verbindungen ermittelt werden, ist bereits S. 98 angegeben. Ist die Phosphorsäure als ^aPhosphorsäure oder ^bPhosphorsäure vorhanden, so wird sie durch Behandlung mit Schwefelsäure in ^cPhosphorsäure verwandelt, und kann als solche unter allen Umständen sogleich mittelst molybdänsaurem Ammoniak erkannt werden.

2) Qualitative Untersuchung der in Wasser unlöslichen Substanzen.

Ist die Substanz in Wasser unlöslich, so wird sie in Chlorwasserstoffsäure, oder in einigen Fällen in Salpetersäure oder in Königswasser aufgelöst. Bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure in der Wärme entwickeln mehrere unlösliche Superoxyde Chlor. Diess geschieht bei chromsauren, vanadinsauren, tellursauren, selensauren, eisensauren, übermangansauren und mangansauren Salzen; sowie noch bei den unlöslichen Salzen der andern oben S. 127 genannten Säuren, ferner beim Ceroxyd, Manganoxyd und Mangansuperoxyd, Kobaltsuperoxyd, Nickelsuperoxyd, beim rothen und braunen Bleisuperoxyd, sowie bei einigen andern Superoxyden, die seltener vorkommen.

Die Auflösung der Verbindung in einer Säure wird darauf mit Schwefelwasserstoff behandelt, und der Gang der Untersuchung so fortgesetzt, wie bei den in Wasser löslichen Verbindungen. Es ist indessen hierbei alles das zu berücksichtigen, was bei der Analyse zusammengesetzter unlöslicher Verbindungen S. 98 gesagt worden.

Zu den in Säuren löslichen Verbindungen gehören die meisten Metalllegirungen, welche durch Salpetersäure oder durch Königswasser oxydirt und aufgelöst werden können. Von ihrer Untersuchung ist bereits S. 104 gehandelt, und es muss hier noch bemerkt werden, dass es nicht nur Metalle und Verbindungen von Metallen geben kann, welche gar nicht durch einfache Salpetersäure oxydirt werden können, wie z. B. Verbindungen von viel Gold mit wenig Silber, sondern auch solche, welche selbst der Einwirkung des Königswassers widerstehen, wie z. B. das Rhodium, das Iridium, das Iridosmium. Auch selbst Verbindungen von viel Silber mit Gold sind scheinbar unlöslich in Königswasser. — Die meisten dieser in Königswasser nicht löslichen und nicht oxy-

dirbaren Verbindungen finden sich nur in der Natur, und kommen bei analytischen Untersuchungen sehr selten vor.

Ausserdem sind mehrere Arsenmetalle und besonders Phosphormetalle, wenn sie auch Metalle enthalten, die in verdünnten nicht oxydirenden Säuren, wie Chlorwasserstoffsäure und verdünnte Schwefelsäure, löslich sind, in denselben vollkommen unlöslich, werden aber durch Salpetersäure und Königswasser oxydirt und aufgelöst.

Auch mehrere einfache nicht metallische Substanzen, wie Schwefel und Kohle, lösen sich nicht in nicht oxydirenden Säuren, und werden schwierig (Graphit gar nicht) von Salpetersäure und Königswasser oxydirt und aufgelöst.

Zu den Verbindungen, welche durch Säuren nur theilweise aufgelöst werden, gehören viele Verbindungen der Kieselsäure mit Basen, von denen die Basen sich in der Säure auflösen, während die Kieselsäure ungelöst zurückbleibt.

Zu den in Wasser und in Säuren unlöslichen oder schwer löslichen Substanzen gehören, ausser denen, die S. 82 angeführt worden sind, noch mehrere Verbindungen der Selen-säure mit denselben Basen, mit welchen auch die Schwefelsäure in Säuren unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen bildet.

Auch mehrere einfache Oxyde oder Säuren (und Verbindungen derselben mit Basen), welche in der Natur vorkommen, oder welche stark geglühet worden sind, widerstehen der Einwirkung oft der stärksten Säuren. Zu diesen gehören: Alaunerde (als Corund, Rubin und Sapphir), sowie die in der Natur vorkommenden Verbindungen derselben mit Magnesia (Spinell) und mit Zinkoxyd (Gahnit); Beryllerde, besonders in ihrer in der Natur vorkommenden Verbindung mit Alaunerde (Chrysoberyll); Zirkonerde, nach dem Glühen; Titansäure, sowohl die durch Kochen aus ihren Auflösungen gefällte, als auch die stark geglühte, sowie die in der Natur vorkommende Titansäure (Anatas, Brookit und Rutil); Zinn-oxyd, nach dem Glühen, sowie auch das in der Natur vor-

kommende Zinnoxid (Zinnstein); antimonsaures Antimonoxyd, die geglüheten antimonsauren Salze; Tantal säure, Pelopsäure; Niobsäure; Wolframsäure; Molybdänsäure, nach dem Schmelzen (sie ist jedoch nicht ganz unlöslich in Säuren und leichtlöslich in Alkalien); Chromoxyd im geglüheten Zustande, sowie dessen in der Natur vorkommende Verbindung mit Eisenoxydul (Chromeisenstein); Kieselsäure und sehr viele Verbindungen derselben mit Basen.

Diese Substanzen werden im fein gepulverten Zustande selbst durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wenig, und oft gar nicht angegriffen. Dagegen können viele von ihnen vollständig auflöslich gemacht werden, wenn man sie mit zweifach-schwefelsaurem Kali schmilzt.

Nach dem Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali lösen sich durch hinzugefügtes Wasser folgende von diesen Substanzen ganz vollständig auf: Alaunerde, in allen ihren in der Natur vorkommenden Modifikationen, so wie die Verbindungen derselben mit Magnesia (Spinell) und mit Zinnoxid (Gahnit); Beryllerde, auch ihre Verbindung mit Alaunerde (Chrysoberyll); Titansäure (jedoch darf zur Auflösung nur kaltes Wasser genommen werden, weil durch Erhitzen der Auflösung die Titansäure gefällt wird); Wolframsäure (jedoch nur, wenn man das überschüssige zweifach-schwefelsaure Kali durch Wasser fortgeschafft hat) und Molybdänsäure. — Chromoxyd (und Chromeisenstein) verwandelt sich durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali in unlösliches grünes schwefelsaures Chromoxyd-Kali. Zinnoxid, Tantal säure, Pelopsäure, Niobsäure und Kieselsäure zeichnen sich vor fast allen andern Verbindungen dadurch aus, dass sie durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali gar nicht löslich gemacht werden können. Werden die geschmolzenen Massen mit Wasser behandelt, so bleiben die Säuren vollständig ungelöst zurück. Dann kann das Zinnoxid durch Digestion mit Ammoniumsulphid von den andern vier Säuren

getrennt werden. Die Kieselsäure kann man von den andern Säuren nur durch Fluorwasserstoffsäure trennen, mit welcher sie sich verflüchtigt.

Dass auch viele metaphosphorsaure Salze und mehrere saure arsensaure Salze in Säuren unlöslich sind, und nur durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure gelöst werden können, ist schon S. 83 erwähnt worden.

Anleitung zur qualitativen Untersuchung von einigen häufiger vorkommenden Verbindungen, die nur gewisse Bestandtheile enthalten, und deren Untersuchung man sich durch einen besonderen Gang erleichtern kann.

Hierher gehören besonders die kieselsauren Verbindungen, sowohl die, welche in der Natur vorkommen, als auch die, welche künstlich erzeugt werden, die Ackererden und die Mineralwässer.

Dreizehnter Abschnitt.

Anleitung zur qualitativen Untersuchung der kieselsauren Verbindungen.

Diese Verbindungen, welche den grössten Theil der Mineralien bilden und die sich auch künstlich bei metallurgischen Processen als Schlacken bilden, erkennt man und unterscheidet sie von andern nicht kieselsäurehaltigen Mineralien am leichtesten durch ihr Verhalten vor dem Löthrohre. Werden sie nämlich auf Kohle mit Phosphorsalz geschmolzen, so bleibt dabei die Kieselsäure ungelöst zurück, welche während des Blasens in der flüssigen Perle wie eine durchscheinende, aufgeschwollene Masse schwimmt.

Von den Verbindungen der Kieselsäure, welche in der Natur vorkommen, enthalten die meisten nur wenige, und

meistentheils dieselben Bestandtheile, nur in verschiedenen relativen Verhältnissen. Man kann sie daher füglich mit den organischen Substanzen vergleichen, die auch nur aus wenigen Bestandtheilen bestehen und durch Verschiedenheit des relativen Verhältnisses ihrer Bestandtheile eine so grosse Mannigfaltigkeit zeigen. Die gewöhnlichen Bestandtheile, auf welche man unbekante, in der Natur vorkommende Silicate immer untersuchen muss, sind ausser Kieselsäure noch: Alaun-erde, Magnesia, Kalk, Eisenoxydul, kleine, selten grössere Mengen Manganoxydul, Alkalien und auch Wasser. Ausser diesen Bestandtheilen enthalten einige Silicate noch einige andere selten vorkommende Oxyde, Säuren oder nicht metallische Stoffe. Wenn diese aber nicht zugegen sind, so ist der Gang der Untersuchung einfach; auch ist es in dem Falle, dass die Bestandtheile quantitativ bestimmt werden sollen, in den meisten Fällen gar nicht nöthig, eine qualitative Untersuchung vorhergehen zu lassen.

Die meisten Bestandtheile der natürlichen Silicate sind von der Art, dass sie durch das Löthrohr allein nicht gut gefunden werden können; nur die Kieselsäure, das Mangan und Eisen sind es besonders, welche sich auf diesem Weg sicher ermitteln lassen. Die Kieselsäure erkennt man leicht mit Phosphorsalz (siehe oben); ist ihr Gehalt sehr bedeutend, so giebt das Silicat mit Soda ein klares Gas. Das Eisen findet man durch Behandlung sowohl mit Phosphorsalz als auch mit Borax (S. 50 u. 52); das Mangan durch Behandlung des gepulverten Silicats mit Soda auf Platinblech (S. 66). — Enthält ein Silicat vorwaltende Alaunerde, so erkennt man diese durch salpetersaure Kobaltsolution auf Kohle vermittelt des Löthrohres. Auch nach dem Schmelzen behält das Alaunersdesilicat die blaue Farbe zwar bei, aber auch solche Silicate, die Kalk oder ein Alkali ohne Alaunerde enthalten, geben beim Schmelzen ein blaues Glas, wesshalb die Hitze niemals bis zum Schmelzen gesteigert werden muss. — Enthält ein Silicat vorwaltende Magnesia, so kann dieselbe ebenfalls durch salpetersaure Kobaltauflösung,

und zwar an der eintretenden rosenrothen Farbe erkannt werden; diese Reaction tritt durch Schmelzen der Probe gewöhnlich noch deutlicher hervor. — Hat aber das Silicat durch salpetersaure Kobaltauflösung weder eine blaue noch eine rosenrothe Farbe bekommen, so ist diess noch kein Beweis von der Abwesenheit der Alaunerde oder Magnesia, denn die Erzeugung der genannten Farben kann durch Eisenoxyd und andere Metalloxyde verhindert werden.

Die Silicate werden entweder durch Säuren zersetzt, oder sie widerstehen der Einwirkung derselben mehr oder weniger. In letzterem Falle schliesst man sie durch Schmelzen mit kohlen-saurem Alkali auf, wobei man indessen auf die Ermittlung der Alkalien in dem Silicate verzichten muss.

a) Nachdem man die oben erwähnten Versuche vor dem Löthrohre angestellt hat, behandelt man die feingepulverte Verbindung (nicht über 5 Gran) zuerst mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure in einem Reagensglase und unterstützt die Einwirkung durch Wärme. Hierbei ist zu beachten, ob sich ein Geruch nach Schwefelwasserstoff zeigt, und ein mit essig-saurer Bleioxydauflösung getränktes Papier, über der Oberfläche gehalten, gebräunt wird, wodurch sich die Gegenwart von Schwefelmetallen im Silicate zu erkennen giebt; oder ob ein Brausen von geruchloser Kohlensäure stattfindet, woraus man auf ein Carbonat im Silicate schliessen kann. — War das Silicat zersetzt worden, so ist die Kieselsäure entweder pulverig abgeschieden, oder das Ganze ist zu einer Gallerte erstarrt. In beiden Fällen leert man den ganzen Inhalt des Glases in eine Porcellanschale aus, verdunstet zur Trockne, befeuchtet die Masse mit etwas Chlorwasserstoffsäure, fügt nach einiger Zeit mehr Wasser hinzu, filtrirt die ausgeschiedene Kieselsäure ab und prüft sie mittelst des Löthrohrs auf ihre Reinheit.

Zu der abfiltrirten chlorwasserstoffsäuren Flüssigkeit setzt man, wenn viel Eisenoxydul vorhanden ist, Chlorwasser und erhitzt sie damit, um das Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln.

Darauf übersättigt man sie mit Ammoniak, wodurch Alaunerde und Eisenoxyd, nebst kleinern Mengen von Magnesia und Manganoxydul gefällt werden. Man filtrirt den Niederschlag möglichst schnell ab und süsst ihn aus. Ist er weiss, so besteht er fast nur aus Alaunerde, ist er braun, so enthält er nur oder überwiegend Eisenoxyd, und wird er nach und nach schwarzbraun, so war auch viel Mangan gefällt worden. — Man nimmt den Niederschlag noch feucht vom Filter, kocht ihn mit Kalilauge und filtrirt. Das kalinische Filtrat kann nur Alaunerde enthalten; sie ist bestimmt vorhanden, wenn in dem Filtrate durch Chlorammonium ein weisser Niederschlag entsteht. — Bleibt beim Kochen des Niederschlags mit Kalilauge ein brauner Rückstand, so löst man ihn nach dem Auswaschen in Chlorwasserstoffsäure, sättigt die Flüssigkeit möglichst genau mit Ammoniak und fällt das Eisenoxyd mit bernsteinsaurem Alkali. Die vom bernsteinsaurem Eisenoxyde getrennte Flüssigkeit giebt, bei Gegenwart von Manganoxydul, auf Zusatz von Ammoniumsulphid einen fleischrothen Niederschlag, und wenn die von letzterem getrennte Flüssigkeit durch phosphorsaures Natron und Ammoniak weiss getrübt wird, so ist auch Magnesia vorhanden. Sollte durch Ammoniumsulphid keine deutliche Reaction auf Mangan entstehen, so kann man die kleinsten Spuren dieses Metalls finden, wenn man die vom bernsteinsauren Eisenoxyde getrennte Flüssigkeit zur Trockne abdampft, die Masse gelinde glühet und den Rückstand mit Soda auf Platinblech schmilzt, wodurch bei Anwesenheit von Mangan eine grüne Färbung entsteht.

Die Flüssigkeit, welche von dem Niederschlage abfiltrirt worden ist, der durch Ammoniak in der chlorwasserstoffsäuren Auflösung entstand, wird mit Ammoniumsulphid versetzt, wodurch das etwa noch vorhandene Mangan niederfällt. Darauf fällt man den Kalk mit oxalsaurem Ammoniak.

Die vom oxalsauren Kalke abfiltrirte Flüssigkeit kann noch Magnesia, sowie auch Alkalien enthalten. Von der

Gegenwart der Magnesia überzeugt man sich leicht durch phosphorsaures Natron. Man verdunstet nun die Flüssigkeit, zu welcher kein phosphorsaures Natron gesetzt ist, glühet die Salzmasse und wiederholt, nach Zusatz von ein paar Tropfen Wasser und etwas kohlen saurem Ammoniak, das Glühen. Löst sich die ge glühte Masse in Wasser vollständig auf, so enthält sie keine Magnesia; gegen theils filtrirt man die Auflösung davon ab, und prüft einen Theil derselben mit Weinsäure auf Kali, und einen andern Theil derselben, nachdem sie wieder eingetrocknet ist, mittelst des Löthrohrs auf Natron.

b) Wird das Silicat von Chlorwasserstoffsäure wenig oder gar nicht angegriffen (was man schon an seiner unveränderten äussern Beschaffenheit, nachdem die Säure damit erhitzt ist, erkennt), so vermengt man etwa 5 Gran desselben in sehr fein gepulvertem Zustande mit dem dreifachen seines Gewichts von einem Gemenge aus vier Theilen kohlen saurem Natron und 5 Theilen kohlen saurem Kali, und erhitzt das Gemenge im Platintiegel zum Schmelzen. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser aufgeweicht, das Ganze in eine Porzellanschale gebracht, mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, (wobei man darauf achtet, ob ein Geruch nach Schwefelwasserstoff entsteht) zur Trockne abgedampft, die trockne Masse mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, und überhaupt weiterhin so verfahren, wie unter a.

Bei dieser Behandlung der Silicate durch Schmelzen mit kohlen saurem Alkali ist es natürlich unmöglich, zu ermitteln, ob auch Alkalien darin sind. Man versucht daher, ob sich das Silicat nicht durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zersetzen lässt; ist diess der Fall, so fällt man mit Ammoniak und Ammoniumsulfid, dann mit oxalsaurem Ammoniak, verdunstet das Filtrat zur Trockne, glühet den Rückstand und zersetzt das erhaltene Salzgemenge, welches möglicherweise Magnesia, Natron und Kali an Schwefelsäure gebunden enthalten kann, mit essigsaurem Baryt nach S. 95.

— Wirkt auch concentrirte Schwefelsäure nicht auf das Silicat ein, so vermengt man einen Theil des feingepulverten Minerals mit 5 Theilen gepulverten Flussspath in einem Platiniegel, setzt so viel concentrirte Schwefelsäure hinzu, dass ein dünner Brei entsteht, erhitzt das Ganze, zuletzt bis zum schwachen Glühen, weicht die Masse in Wasser auf, filtrirt und behandelt die Flüssigkeit gerade so, als wenn das Mineral durch Schwefelsäure zerlegt worden wäre.

Ausser den oben erwähnten häufiger vorkommenden Bestandtheilen finden sich in den Silicaten seltener noch andere, von deren Gegenwart man sich durch eine qualitative Untersuchung überzeugen kann. Sie sind meistentheils in sehr kleinen Mengen darin enthalten, und werden desshalb häufig übersehen.

Lithion. — Es findet sich im Spodumen, Petalit, in mehreren Turmalinen und Glimmerarten. Gewöhnlich lässt sich der Lithiongehalt in diesen Mineralien schon durch das Löthrohr ohne weiteres nachweisen (S. 40); enthalten sie nur wenig Lithion, so tritt die Reaction ein, wenn man einen Fluss von Flussspath und zweifach-schwefelsaurem Kali anwendet.

Baryt. — Er findet sich nur im Barytharmotom und im Brewsterit, lässt sich aber darin durch das Löthrohr nicht erkennen. Man muss nach der Zersetzung derselben durch Chlorwasserstoffsäure die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit mit Gypssolution versetzen, welche den Baryt als Sulphat fällt. Da der Brewsterit auch Strontian enthält, so prüft man in diesem Falle den durch Gyps erhaltenen Niederschlag nach S. 93 auf Baryt und Strontian.

Strontian. — Ist gemeinschaftlich mit Baryt im Brewsterit gefunden. Siehe Baryt.

Beryllerde. — Sie findet sich mit Alaunerde zusammen im Smaragd, Beryll, Euklas und Phenakit. Hat man diese Silicate durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali aufgeschlossen und die Alaunerde durch Ammoniak gefällt, so enthält der Niederschlag alle Beryllerde, und man kann dieselbe durch kohlen-saures Ammoniak ausziehen. Auch in den Gadoliniten, im Leucophan und Helvin ist Beryllerde.

Thorerde. — Unter den Silicaten enthält nur der Thorit Thorerde. Er kann schon durch Chlorwasserstoffsäure aufgeschlossen werden. Die Thorerde löst sich nicht in ätzenden, dagegen leicht in kohlen-sauren Alkalien auf.

Yttererde. — Sie findet sich in den Gadoliniten, dem Orthit, Pyrorthit, Yttrotitanit, wahrscheinlich auch im Eudialyt. Diese Silicate lassen sich durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen, wenn sie nicht vorher geglüht sind. Ausser den beiden, sie immer begleitenden Erden, der Terbin- und Erbinerde, enthält die Yttererde meist noch Beryllerde, zuweilen auch Alaunerde, welche beide, namentlich die erstere, schwer durch Kalilösung von ihr zu trennen sind. Am besten wird die Beryllerde darin erkannt, dass man sie in flüchtiges Chlorberyllium verwandelt. Ob das letztere Chloraluminium enthält, kann man in der wässrigen Lösung leicht durch kohlen-saures Ammoniak entscheiden.

Ceroxydul. — Es findet sich mit den es immer begleitenden Oxyden, dem Lanthan- und Didymoxyd, im Cerit, Allanit (Cerin), den Gadoliniten, dem Orthit, Pyrorthit, Tschewkinit. Die meisten dieser Silicate werden, wenn sie nicht geglühet sind, durch Chlorwasserstoffsäure aufgeschlossen. Im Cerit kann man auch das Cerium mittelst des Löthrohrs nachweisen.

Zirkonerde. — Sie macht einen wesentlichen Bestandtheil des Zirkons aus, ist auch im Eudialyt enthalten. Der Eudialyt lässt sich schon durch Chlorwasserstoffsäure zerlegen; die Zirkone aber nur durch anhaltendes Schmelzen mit kohlen-saurem Alkali oder durch Flusssäure. Die Zirkon-

erde ist unlöslich in ätzenden Alkalien, schwer löslich in kohlen-sauren Alkalien, am besten in kohlen-saurem Ammoniak.

Zinkoxyd. — Es findet sich im Zinkkieselerz, im Willemit, Troostit. Reibt man diese Mineralien fein, und mengt sie mit zwei Theilen Soda und einem Theile Borax, so lässt sich das Zinkoxyd auf Kohle vermittelt des Löth-rohrs nachweisen.

Nickeloxyd. — Es macht einen Bestandtheil des Pimeliths aus, und kommt auch in sehr kleinen Quantitäten im Chrysopras und in einigen Arten von Olivin vor. Im Pimelith lässt sich das Nickel schon durch Behandlung mit Borax oder Phosphorsalz nachweisen; auch erhält man mit Soda auf Kohle nach Abschlämmung der Kohle viel reducirtes Nickel, das dem Magnete folgt. In den andern Mineralien kann man es nur auf nassem Wege finden.

Kobaltoxyd. — Es kommt in manchen Schlacken vor. Bei Gegenwart von viel Eisen und Mangan giebt es sich in einer Perle von Phosphorsalz am sichersten beim Behandeln derselben in der innern Flamme zu erkennen.

Bleioxyd. — Es findet sich in äusserst kleinen Mengen in vielen Silicaten. Grössere Mengen desselben kommen in Schlacken vor, und in diesen kann man es auf Kohle vor dem Löthrohre leicht nachweisen.

Kupferoxyd. — Kleine Mengen desselben finden sich in den meisten Silicaten. Einen Hauptbestandtheil macht es aber im Dioplas und im Kupfergrün aus, und durch Soda auf Kohle kann es aus ihnen leicht reducirt werden. Ausserdem entdeckt man es durch Borax in der inneren Flamme mit etwas Zinn. —

Zinnoxid. — Auch dieses Oxyd ist in sehr kleinen Mengen mit Blei- und Kupferoxyd in den meisten Silicaten enthalten, aus welchen man es oft durch Reduction mittelst Soda auf Kohle durch das Löthrohr erhalten kann. Auch aus den Zinnschlacken erhält man das Zinn auf ähnliche Weise.

Chromoxyd. — Als wesentlicher Bestandtheil kommt es im Kalkchromgranat vor, in welchem man es durch Behandeln mit Phosphorsalz vor dem Löthrohre entdecken kann. Als unwesentlichen Bestandtheil findet man es in mehreren Silicaten, die dadurch eine charakteristische, grüne oder violette und blutrothe Farbe haben. Durch Chromoxyd grün gefärbt ist z. B. der Smaragd, violett und blutroth gefärbt der Pyrop. Die durch Chromoxyd blutroth gefärbten Silicate nehmen beim Erhitzen eine dunkle bis schwarze Farbe an, werden aber beim Abkühlen schön dunkelgrün, darauf gelblich und farblos, und sehen nach dem völligen Erkalten wieder ebenso blutroth aus, wie vor dem Versuche. In diesen grünen oder blutrothen Silicaten kann man das Chrom durch Auflösen in einer Perle von Borax oder Phosphorsalz nachweisen. — Auch in einigen Arten Serpentin und im Schillerspath finden sich geringe Mengen Chromoxyd.

Titansäure. — Sie findet sich als wesentlicher Bestandtheil in Titanit, Ytrotitanit, Tschewkinit und Schorlamit. Im erstern kann nur in der Phosphorsalzperle, nicht aber in der Boraxperle, durch eine gut reducirende Löthrohrflamme die Titanreaction hervorgebracht werden; leichter geschieht diess durch Zinn. Im Tschewkinit, der ausser Titansäure und Eisenoxyd viel Ceroxydul enthält, kann man nur auf nassem Wege die Titansäure finden. — Kleine Mengen von Titansäure sind in vielen Silicaten (z. B. im Glimmer) enthalten, und werden oft übersehen.

Tantalsäure. — Kommt in geringer Menge in einigen Arten von Smaragd vor.

Arsenige Säure. — Sie soll in geringer Menge in den Olivinen der Meteor Massen enthalten seyn.

Phosphorsäure. — Sie ist nur in kleinen Mengen in einigen Silicaten, namentlich in einigen Arten des Lepidoliths und im Sordawalit gefunden worden, ist aber gewiss verbreiteter, als man bisher annahm. Man erkennt sie auf nassem Wege am besten durch molybdänsaures Ammoniak.

Schwefel und Schwefelsäure. — Schwefel findet sich als Schwefelmetall in einigen Silicaten, namentlich im Helvin als Schwefelmangan. Spuren eines Schwefelmetalls enthalten der Hauyn und Lasurstein, denn sie entwickeln mit Chlorwasserstoffsäure einen schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff. Schmilzt man eine Probe eines solchen schwefelmetallhaltigen Silicats mit Kalihydrat im Platinlöffel, löst dann die Masse in wenig Wasser und stellt ein Stück blankes Silber in die Auflösung, so wird das Silber braun oder schwarz.

Schwefelsäure kommt in einigen Silicaten vor, die durch Säuren leicht zersetzt werden können, wie im Noseau, Hauyn, Ittnerit und Lasurstein. Noseau und Hauyn, zum Theil auch der Lasurstein, lösen sich vollständig in verdünnten Säuren auf; sie enthalten die Schwefelsäure als schwefelsaure Salze, der Noseau als schwefelsaures Natron, der Hauyn und der Lasurstein als schwefelsauren Kalk. Diese schwefelsauren Salze kann man durch Wasser ausziehen. Uebrigens ist die Schwefelsäure in der chlorwasserstoffsäuren Auflösung leicht nachzuweisen.

Enthalten die Silicate ein Schwefelmetall und schwefelsaures Salz zugleich, wie diess bei dem Hauyn, Lasurstein und besonders bei dem künstlichen Ultramarin der Fall ist, so überzeugt man sich durch die mittelst Chlorwasserstoffsäure hervorgebrachte Entwicklung (oder durch Schmelzen mit Kalihydrat) von der Gegenwart des Schwefelmetalls, und dann in der sauren Flüssigkeit durch Chlorbaryum von der Gegenwart der Schwefelsäure.

Schwefelmetalle und schwefelsaure Salze sind bis jetzt in solchen kieselsauren Verbindungen, die durch Säuren nicht aufgeschlossen werden können, und die in der Natur vorkommen, nicht gefunden worden. Wohl aber sind sie in einigen Schlacken, namentlich in Bleischlacken, enthalten.

Fluor. — Es findet sich in bedeutender Menge im Topas, Chondroit und in einigen Glimmerarten, namentlich

im Lepidolith; in geringerer Menge in sehr vielen Silicaten, namentlich in vielen Arten von Glimmer und Hornblende, im Apophyllit, Karpholith, in einigen Arten von Chabasit und Scapolith. In einigen von diesen Silicaten, welche zugleich Wasser enthalten, erkennt man das Fluor vermittelst des Löthrohrs leichter als in den wasserfreien; man erhitzt sie zu diesem Behufe mit vorher geschmolzenem Phosphorsalze am Ende einer offenen Glasröhre, wodurch dieselbe inwendig angegriffen wird, während sich ein stechender Geruch nach Fluorwasserstoffsäure entwickelt, und ein in die Röhre gesteckter feuchter Streifen Fernambukpapier sich gelb färbt. Lassen sich die fluorhaltigen Silicate durch Schwefelsäure zersetzen, so entwickeln sie nicht Fluorwasserstoff, sondern Fluorkieselgas, welches, in Wasser geleitet, Kieselsäure absetzt.

Chlor. — Man hat dasselbe im Sodalith, Pyrosmalith, Eudialyt, spurweise im Noseau, Hauyn, Lasurstein, Ittnerit, Cancrinit, auch in einer Art Glimmer gefunden. Im Sodalith ist es als Chlornatrium enthalten, und kann schon durch Wasser ausgezogen werden. Im Pyrosmalith ist es wahrscheinlich als Eisenchlorid enthalten; wenigstens kann letzteres durch Sublimation daraus erhalten werden. — Das Chlor findet man durch das Löthrohr auf die Weise, dass man in einer Perle von Phosphorsalz Kupferoxyd auflöst, dann etwas von der Substanz hinzufügt, und die Flamme darauf leitet; die Perle umgiebt sich dann mit einer schönen blauen Flamme. Da alle Silicate, welche Chlor enthalten, durch Säuren zerlegt werden können, so muss man, um das Chlor auf nassem Wege sicher ermitteln zu können, die Zersetzung durch verdünnte Salpetersäure in der Kälte vornehmen.

Borsäure. — Sie ist in mehreren Silicaten theils in grösseren, theils in kleineren Mengen enthalten. Im Datolith und Botryolith bildet sie einen Hauptbestandtheil; im Turmalin und Axinit findet sie sich in geringerer Quantität; auch soll sie im brasilianischen Topas, im Colophonit, Lepidolith,

und Pinit vorkommen. Man ermittelt die Borsäure, nach Aufschliessung der Mineralien mit kohlensaurem Alkali, durch Behandlung der Masse mit concentrirter Schwefelsäure und Alkohol, und Anzünden des letztern.

Kohle und Kohlensäure. — Das einzige natürliche Silicat, welches Kohle in bedeutender Menge enthält, ist der Pyrorthit. Derselbe fängt beim Erhitzen zum Glühen Feuer, verglimmt und wird weiss oder weissgrau; mit Salpeter verpufft er wie kohlehaltige Substanzen. Auch der Thonschiefer, Alaunschiefer und bituminöse Mergelschiefer enthalten Kohle.

Sehr kleine Mengen von Kohle, oder vielmehr organischer kohlenhaltiger Substanzen finden sich in sehr vielen Silicaten, und sind Ursache, dass sie beim Glühen im bedeckten Tiegel schwarz werden; die schwarze Farbe verschwindet beim Glühen an der Luft, indem die Kohle verbrennt. Im Kolben erhitzt, riechen sie brenzlich. Diess ist besonders der Fall bei Silicaten, welche viel Magnesia und Wasser enthalten, wie Speckstein, Meerschäum, Picrosmin, Pyralolith, Serpentin, Agalmatolith, Pimelith, Chondroit und Kupholith.

Man kennt bis jetzt nur eine chemische Verbindung eines kohlensauren Salzes mit einem Silicate; diess ist der Cancrinit (mit welchem der Davyn vielleicht identisch ist.) Er löst sich in allen verdünnten Säuren unter starkem Brausen zu einer klaren Flüssigkeit auf; concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst ihn erst klar, die Auflösung gelatinirt aber so gleich beim Kochen.

Vierzehnter Abschnitt.

Anleitung zur qualitativen Untersuchung der Ackererden.

Für den Landwirth haben zwar meistens solche Untersuchungen von Ackererden einen grössern Werth, bei denen

die Gemengtheile mechanisch von einander geschieden werden können. Es kommen aber auch zuweilen Fälle vor, wo es von Wichtigkeit ist, gewisse oder auch alle Bestandtheile auf chemischem Wege qualitativ und auch wohl quantitativ zu ermitteln.

Die Ackererden bestehen, ausser ihren organischen Bestandtheilen und ammoniakalischen Salzen, aus einem gröbern oder feinern Gemenge von Quarzsand, aus kohlensauren Erdarten (vorzüglich kohlensaurem Kalk), aus mehr oder weniger fein zertheilten Silicaten (vorzüglich Thonarten und mehr oder weniger verwitterten Feldspäthen), aus Eisenoxydhydrat (bisweilen etwas Schwefelkies enthaltend), und aus einigen schwefelsauren, phosphorsauren und andern Salzen, die oft auch nur durch den Dünger dem Boden zugeführt sind. Unter den schwefelsauren Salzen herrscht der schwefelsaure Kalk vor.

Es ist am zweckmässigsten, die Erde wie andere zu untersuchende Substanzen erst mit Wasser, dann mit Chlorwasserstoffsäure zu behandeln, und endlich den dabei gebliebenen Rückstand zu untersuchen.

a) Untersuchung der in Wasser auflöselichen Bestandtheile. — Man kocht ein oder einige Loth der trockenen Erde mit Wasser längere Zeit, filtrirt und wäscht mit heissem Wasser nach. Enthält die Erde viel schwefelsauren Kalk, so ist das vollständige Auswaschen sehr langwierig, braucht übrigens auch nicht bis zur Entfernung allen Gypses fortgesetzt zu werden. Ist die Menge des Waschwassers bedeutend, so concentrirt man dasselbe mit dem Auszuge bis zu einem geringern Volum.

In diesem Auszuge können, ausser den organischen Bestandtheilen, enthalten seyn, als Säuren: Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure, Kohlensäure, Salpetersäure und Chlor; als Basen: Kali, Natron, Ammoniak, Kalk, Alaunerde, sowie die Oxyde des Eisens und Mangans (diese, sowie die Alaunerde gewiss nur in sehr geringer Menge).

Man prüft die Flüssigkeit mit geröthetem Lackmuspapier und Curcumapapier. Zeigt sich dadurch eine alkalische Reaction, so kann Kohlensäure (an Alkalien gebunden) vorhanden seyn. Uebersättigt man den einen Theil des sehr concentrirten Auszugs, den man etwas erwärmen kann, mit Chlorwasserstoffsäure, so bemerkt man einige sich entwickelnde Bläschen von Kohlensäure.

Zu diesem sauer gemachten Auszuge setzt man Baryumchlorid, wodurch die Gegenwart der Schwefelsäure entdeckt wird.

Einen andern Theil des Auszugs prüft man nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure, durch salpetersaures Silberoxyd auf Chlor.

Vermittelst des molybdänsauren Ammoniaks sucht man in einem fernern Theile des sehr concentrirten Auszugs, nachdem er durch Salpetersäure sauer gemacht ist, sich von der Gegenwart der Phosphorsäure zu überzeugen. Die Auffindung dieser Säure ist besonders wichtig, da man die grössere Fruchtbarkeit der Ackererde zum Theil von einem Gehalte an Phosphorsäure herleiten kann.

In einem neuen Theile des concentrirten Auszugs sucht man mittelst concentrirter Schwefelsäure und Eisenoxydlösung die Salpetersäure aufzufinden.

Eine andere bedeutende Menge des Auszugs, die nicht durch Abdampfen concentrirt ist, wird durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht, und bei gelinder Hitze, zuletzt im Wasserbade concentrirt, um in demselben mittelst Kali die Gegenwart des Ammoniaks zu finden.

Die letzte Menge des concentrirten Auszugs dampft man nach dem Uebersättigen mit Chlorwasserstoffsäure zur Trockne ab. Man erhöht die Hitze beim Zutritt der Luft bis zum schwachen Glühen, um die etwa vorhandene organische Materie zu zerstören. Darauf befeuchtet man das Ganze mit Chlorwasserstoffsäure, und lässt dasselbe damit längere Zeit in Berührung, länger als diess bei der Zerlegung der Silicate nöthig

ist, da man hier zur Abscheidung der Kieselsäure die zur Trockne abgedampfte Masse nicht zur Zerstörung organischer Substanzen zu glühen braucht. Nach Hinzufügung von Wasser bleibt Kieselsäure ungelöst. Die von der Kieselsäure abfiltrirte saure Flüssigkeit behandelt man ähnlich, wie die saure Flüssigkeit, welche man bei der Untersuchung der Silicate nach Abscheidung der Kieselsäure erhalten hat (S. 141). Man übersättigt sie mit Ammoniak, wodurch Alaunerde und Eisenoxyd (nebst kleinen Mengen von Magnesia und etwa vorhandenem Manganoxydul) gefällt werden. Den Niederschlag digerirt man noch feucht mit Kalilauge, um etwa vorhandene Alaunerde aufzulösen, welche man dann aus der Auflösung durch Chlorammonium fällen kann.

Die abfiltrirte ammoniakalische Flüssigkeit versetzt man mit oxalsaurem Ammoniak, wodurch der Kalk abgeschieden wird.

Von der Flüssigkeit, die von oxalsaurem Kalk abfiltrirt ist, prüft man einen Theil, vermittelt einer Auflösung von phosphorsaurem Natron auf Magnesia.

Hat man sich von der Gegenwart der Magnesia überzeugt, so dampft man den andern Theil der von dem oxalsauren Kalk abfiltrirten Flüssigkeit zur Trockne, und glühet die trockne Masse. Nach dem Glühen kann man, da in dem wässrigen Auszuge gewöhnlich Schwefelsäure vorhanden ist, den trocknen Rückstand mit Schwefelsäure behandeln, und darauf so verfahren, wie es S. 95 gezeigt ist, um die Alkalien zu finden.

Ist keine Schwefelsäure und keine Magnesia vorhanden, so wird dadurch die Auffindung der Alkalien wesentlich erleichtert (S. 143).

Mangan wird jedenfalls in so geringer Menge vorhanden seyn, dass es wahrscheinlich vollständig durch das Ammoniak gemeinschaftlich mit dem Eisenoxyde und der Alaunerde gefällt ist. Man kann sich von der Gegenwart einer so kleinen Spur von Mangan nicht anders überzeugen, als wenn man das von der Alaunerde durch Kalilauge getrennte Eisenoxyd in

Chlorwasserstoffsäure löst, die Lösung vorsichtig durch Ammoniak neutralisirt und darauf durch bernsteinsaures Ammoniak das Eisenoxyd fällt. Die vom bernsteinsauren Eisenoxyde abfiltrirte Flüssigkeit wird abgedampft, die Masse gelinde geglühet und der Rückstand mit Soda auf Platinblech geschmolzen, wodurch bei Anwesenheit von Mangan eine grüne Färbung entsteht.

b) Untersuchung der in Chlorwasserstoffsäure auflöslichen Bestandtheile. — Den in Wasser unlöslichen Rückstand nimmt man vom Filter, versetzt denselben mit so viel Wasser, dass dadurch ein Brei entsteht und fügt Chlorwasserstoffsäure hinzu, mit der Vorsicht, dass kein Uebersteigen stattfindet. Hierauf erhitzt man längere Zeit, kocht zuletzt unter Erneuerung des verdunsteten Wassers, filtrirt und süsst den Rückstand völlig aus.

In dem sauren Auszuge können ähnliche Bestandtheile, wie in dem wässrigen enthalten seyn, nur ist die Menge der Erden und des Eisenoxyds, auch die der Phosphorsäure bedeutender. Salpetersäure ist in ihm nicht enthalten, ebenso wenig ist auf Chlor zu untersuchen. Die Gegenwart der Kohlensäure hat man schon bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure wahrgenommen. Geringe Mengen von Alkalien können allerdings in dem sauren Auszuge enthalten seyn, indem phosphorsaure Erden mit phosphorsauren Alkalien im Wasser unlösliche, in Chlorwasserstoffsäure aber lösliche Doppelsalze bilden können.

Theile des sauren Auszugs prüft man auf Schwefelsäure, und auf Phosphorsäure wie beim wässrigen Auszuge. Statt durch molybdänsaures Ammoniak kann man aber hier die Phosphorsäure auch durch andere Mittel sicher entdecken. Am besten geschieht diess auf folgende Weise: Man verdunstet einen Theil der sauren Flüssigkeit zur Trockne, nimmt den Rückstand in salzsäurehaltigem Wasser auf, filtrirt von der Kieselsäure ab, kocht das Filtrat mit überschüssiger Kalilauge, filtrirt, übersättigt das kalinische Filtrat mit Weinstein säure,

hierauf mit Ammoniak und setzt endlich eine salmiakhaltige Auflösung von schwefelsaurer Magnesia hinzu. Ist Phosphorsäure vorhanden, so entsteht ein weisser, feinkörniger Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia.

Ein bedeutender Theil des sauren Auszugs wird zur Trockne verdampft, die trockne Masse mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, und die ausgeschiedene Kieselsäure abfiltrirt. Die filtrirte saure Flüssigkeit wird darauf, um das Eisenoxyd, die Alaunerde, Magnesia, den Kalk und die Alkalien zu finden, ebenso behandelt, wie der wässrige Auszug S. 153. Ist die Menge der Phosphorsäure in dem chlorwasserstoffsauren Auszuge nicht zu unbedeutend, so wird aus der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit durch Ammoniak phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Ammoniak-Magnesia ausser dem Eisenoxyde und der Alaunerde gefällt. In der von dem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit werden durch Oxalsäure und darauf durch phosphorsaures Natron diejenigen Antheile von Kalk und Magnesia, welche nicht an Phosphorsäure sondern an Kohlensäure gebunden waren, niedergeschlagen.

c) Untersuchung der in Wasser- und in Chlorwasserstoffsäure unlöslichen Bestandtheile. — Diese bestehen aus Quarzsand, dem durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzten Thone und den Ueberresten anderer Silicate. Um die Bestandtheile derselben qualitativ zu bestimmen, ist es am zweckmässigsten, diesen Rückstand mit kohlensaurem Alkali zum Glühen zu erhitzen, und das Ganze so zu behandeln, wie die durch Säuren nicht zersetzbaren Silicate (S. 143).

Fünfzehnter Abschnitt.

Anleitung zur qualitativen Untersuchung der Mineralwässer.

Die in den Mineralwässern, den Salzsolen, dem Meerwasser und den Brunnenwässern gefundenen Salze enthalten besonders folgende Basen und Säuren: Kali, Natron, Kalk, Magnesia und Eisenoxydul als Basen, Schwefelsäure, Kohlensäure, Kieselsäure als Säuren und Schwefel sowie Chlor an ein Metall der genannten Basen gebunden.

In manchen Mineralwässern hat man noch folgende Bestandtheile gefunden: Lithion, Ammoniak, Strontian, Alaunerde, Manganoxydul, Zinkoxyd und Kupferoxyd als Basen, Salpetersäure, schweflige Säure, unterschweflige Säure, Phosphorsäure, Borsäure als Säuren, sowie Fluor, Brom und Jod an Metalle gebunden. Mehrere dieser seltenen Bestandtheile sind nur in äusserst kleinen Mengen in den Mineralwässern enthalten.

Die Mineralwässer bilden oft, da wo das Wasser ihrer Quellen mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommt, Absätze, welche dadurch abgeschieden worden sind, dass entweder gewisse Bestandtheile sich höher oxydirten, oder andere, die in überschüssiger Kohlensäure aufgelöst waren, durch die Verflüchtigung der letztern unlöslich wurden.

Zu den durch Oxydation entstandenen Absätzen gehören die sogenannten Eisenocker, die vorzugsweise aus Eisenoxydhydrat oder sehr basischen Eisenoxydsalzen bestehen, in denen man aber sehr kleine Mengen von Arsen, auch selbst Antimon, Zinn, Kupfer und Blei gefunden hat, welche sämmtlich in dem Mineralwasser aufgelöst enthalten gewesen seyn mussten.

Durch Verflüchtigung der Kohlensäure entstehen namentlich die Absätze von kohlensaurem Kalk, welche sich aus den

an freier Kohlensäure reichen Mineralwässern in dem Maasse absetzen, als diese sich verflüchtigt. Besonders wenn das Wasser eine hohe Temperatur hat, setzen sie sich in beträchtlicher Menge ab, wie z. B. aus dem Karlsbader Wasser. Sie enthalten ausser dem kohlensauren Kalk noch sehr kleine Mengen von Fluor, Phosphorsäure, Alaunerde, Strontian, Eisenoxyd und Manganoxydul, sowie auch nicht ganz unbedeutende Mengen von Arsen, dessen Gegenwart im Karlsbader Wasser auf keine Art zu erweisen ist, als durch die Untersuchung dieser abgesetzten Massen.

Bei der qualitativen Untersuchung der Mineralwässer ist es im Allgemeinen zweckmässig, durch Reagentien zuerst die Gegenwart von solchen Stoffen nachzuweisen, welche darin in grösserer Menge sich finden und dann erst die kleinen Mengen, der seltener vorkommenden Bestandtheile zu bestimmen.

Beabsichtigt man nach der qualitativen Untersuchung des Mineralwassers eine quantitative Analyse anzustellen, so können durch letztere mehrere der in sehr kleinen Mengen vorkommenden Substanzen bestimmt werden, deren Auffindung bei der qualitativen Untersuchung dieselbe nur unnützer Weise sehr erschweren würde.

Die Auffindung der Hauptbestandtheile eines Mineralwassers ist aber mit keinen Schwierigkeiten verbunden, und kann in sehr kurzer Zeit ausgeführt werden.

Man nimmt zur Prüfung auf jeden Bestandtheil fast immer eine neue Menge des Wassers, wenn dasselbe in hinreichender Menge zu Gebote steht.

A. Auffindung der Säuren.

a) Man setzt zu dem Wasser einige Tropfen frisch bereitete blaue Lackmustinktur. Verändert sich die blaue Farbe ins Röthliche, so zeigt dies gewöhnlich die Gegenwart freier Kohlensäure an. Man überzeugt sich davon noch bestimmter, wenn man dieselbe blaue Lackmustinktur in gleicher Menge zu einem Theile des Wassers setzt, nachdem man es vorher

längere Zeit gekocht hat. Rührte die bei der andern Probe entstandene Röthe von freier Kohlensäure her, so wird dieselbe bei dem gekochten Wasser nicht erfolgen. Auch wird dann oft schwach geröthetes Lackmuspapier von gekochtem Wasser gebläuet.

Man findet die freie Kohlensäure in dem Wasser auch noch auf die Weise, dass man zu einem Theile desselben Kalkwasser in geringer Menge hinzusetzt. Entsteht dadurch ein Niederschlag, welcher durch eine grössere Menge von hiezu-gesetztem Mineralwasser wieder verschwindet, so ist dies ein Beweis von freier Kohlensäure oder von zweifach-kohlensaurem Alkali. Die meisten Mineralwässer enthalten die Kohlensäure mit Alkalien und Erden zu zweifach-kohlensauren Salzen verbunden, aber ausserdem häufig freie Kohlensäure. Die letztere entdeckt man auf die angegebene Weise durch Lackmuskintur. Sind blos zweifach-kohlensäure Salze ohne freie Kohlensäure vorhanden, so erfolgt keine Röthung.

Fehlen im Wasser die zweifach-kohlensauren Alkalien, und enthält dasselbe nur zweifach-kohlensäure Erden (Kalk oder Magnesia), aber keine freie Kohlensäure, so verschwindet der durch Kalkwasser in dem Mineralwasser entstandene Niederschlag durch einen bedeutenden Zusatz des Wassers nicht.

Ein Mineralwasser, welches viel freie Kohlensäure enthält, braust beim Schütteln oder gelinden Erwärmen.

b) Zu einem andern Theile des Wassers setzt man eine Auflösung von Baryumchlorid und etwas freie Chlorwasserstoffsäure, um die Flüssigkeit sauer zu machen; bei Gegenwart eines schwefelsauren Salzes entsteht dadurch eine weisse Fällung.

c) Zu einem Theile des Wassers wird etwas Salpetersäure und darauf eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd gesetzt; bei Anwesenheit einer Chlorverbindung entsteht dann ein weisser Niederschlag.

d) Enthält das Mineralwasser eine auflösliche Schwefelverbindung (ein alkalisches Schwefelmetall) oder Schwe-

felwasserstoff, so entsteht durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd oder essigsäurem Bleioxyd eine braune oder schwarze Färbung oder Fällung. Um bei Gegenwart der Schwefelverbindung eine Chlorverbindung nicht zu übersehen, setzt man zu einem Theile des Wassers, nachdem man es durch verdünnte Schwefelsäure angesäuert hat, eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd. Nach einiger Zeit filtrirt man die milchige Flüssigkeit, und setzt zu der filtrirten klaren Flüssigkeit salpetersaures Silberoxyd.

Bei Gegenwart von organischen Stoffen in dem Wasser wird oft durch salpetersaures Silberoxyd eine röthliche Färbung hervorgebracht. Auch im Mineralwasser erhält man durch dieses Reagens eine weinrothe Farbe. — Es ist hierbei zu bemerken, dass in manchen Mineralwässern, wenn dasselbe lange in verstopften Krügen oder Flaschen aufbewahrt worden ist, sich ein Geruch von Schwefelwasserstoff erzeugt, wenn auch dasselbe im frischen Zustande ganz frei davon ist. Diess rührt daher, dass die schwefelsauren Salze durch organische Stoffe (auch schon durch die Einwirkung des Korks) sich in Schwefelmetalle verwandeln, aus denen die freie Kohlensäure etwas Schwefelwasserstoff entbinden kann.

e) Um die Gegenwart der in höchst geringer Menge vorhandenen Bestandtheile aufzufinden, muss man einen mehr oder minder beträchtlichen Theil des Wassers beinahe bis zur Trockne abdampfen. Bei vielen Mineralwässern sondert sich dadurch ein unlöslicher Niederschlag ab, der vorzugsweise aus kohlen-sauren Erden und Eisenoxyd besteht, die in der Kohlensäure des Wassers aufgelöst waren und durch Abdampfen desselben sich als in Wasser unlöslich abschieden. Man sucht die seltenen Bestandtheile sowohl in diesem unlöslichen Rückstande, als auch in der concentrirten Lösung.

Um in dem Mineralwasser kleine Mengen von Brom und Jod zu finden, behandelt man den beinahe bis zur Trockne (im Wasserbade) abgedampften Rückstand einer bedeutenden Menge des Wassers mit Alkohol, und trennt die

geistige Lösung vom Ungelösten, das noch einmal auf dieselbe Weise mit Alkohol behandelt werden kann. Von den geistigen Auflösungen dampft man den Weingeist ab, und setzt während des Verdampfens etwas Wasser hinzu, so dass die aufgelösten Salze nach Verdampfung des Weingeists in Wasser aufgelöst sind. Von dieser Auflösung schüttelt man einen Theil in einer zu verschliessenden Flasche mit Chlorwasser und setzt dann Aether hinzu; wird der Aether gelblich, roth oder braun gefärbt, so kann Brom oder Jod, oder beide zugleich in dem Wasser enthalten seyn. — Einen andern Theil der wässrigen Auflösung prüft man desshalb auf Jod mittelst salpetersaurem Palladiumoxydul oder mittelst Chlorwasser und Stärkmehl (S. 133). Ist Jod vorhanden, so fällt man dasselbe, um auch das Brom sicher nachweisen zu können, mit salpetersaurem Palladiumoxydul, filtrirt den Niederschlag, nachdem er sich vollständig gesetzt hat, ab, leitet durch die filtrirte Flüssigkeit etwas Schwefelwasserstoffgas, um das überschüssig zugesetzte Palladium zu entfernen, filtrirt, kocht auf, um den überschüssigen Schwefelwasserstoff zu verjagen, lässt erkalten, und behandelt die Flüssigkeit wie oben mit Chlorwasser und Aether.

Sehr selten enthalten Mineralwasser so viel Brom- oder Jodverbindungen, dass sie unmittelbar darauf untersucht werden können. Nur in den Mutterlaugen von der Kochsalzbereitung, sowie in einigen salinischen Wassern von hohem spec. Gewichte, kann das Brom unmittelbar mit Chlorwasser und Aether gefunden werden. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass in keinem Mineralwasser, welches reich an Ghlornatium ist, kleine Spuren von Brom gänzlich fehlen werden.

f) Phosphorsäure ist, wenn sie in Mineralwassern vorkommt, nur in sehr kleinen Mengen darin enthalten. Man findet sie fast nur in dem unlöslichen Absatze, den Mineralwasser und auch Brunnenwasser beim Abdampfen geben. Diesen löst man in Salpetersäure und prüft die Auflösung durch

molybdänsaures Ammoniak auf Phosphorsäure, oder man kocht die salpetersaure Lösung mit Kalilauge, filtrirt, übersättigt das Filtrat mit Weinsäure, dann mit Ammoniak, und setzt eine salmiakhaltige Auflösung von schwefelsaurer Magnesia hinzu.

g) Der durch Kochen gebildete Absatz der Mineralwasser ist auch vermittelt Schwefelsäure auf Fluor zu untersuchen. Es fehlt selten in diesen Absätzen.

h) Borsäure ist noch in keinem andern Wasser gefunden worden, als in dem einiger Seen des westlichen Toskana und in der Salzsoole von Stassfurth. Man würde ihre Gegenwart wohl am besten dadurch erkennen, dass man das Wasser nach einem Zusatze von kohlen saurem Alkali concentrirt, einen Theil des sehr concentrirten Wassers mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, und sodann Curcumapapier hineintaucht, das nach dem Trocknen braun gefärbt erscheint. Diese Probe ist empfindlicher, als die, den mit kohlen saurem Alkali abgedampften Rückstand mit Schwefelsäure und Alkohol zu übergiessen, um durch die grüne Farbe des angezündeten Alkohols sich von der Gegenwart der Borsäure zu überzeugen, zumal da mehrere Chlormetalle auch ohne Gegenwart von Borsäure unter diesen Verhältnissen eine grünliche Flamme erzeugen können.

c) Salpetersäure ist, wenn sie überhaupt vorhanden, in so kleiner Menge in einem Wasser, dass man die Gegenwart derselben durch die bekannte Probe vermittelt Schwefelsäure und Eisenoxydullösung nicht unzweideutig finden kann. Man muss das Wasser concentriren, und von einem etwa entstandenen Absätze abfiltriren, um sich dann durch jene Probe von der Anwesenheit der Salpetersäure überzeugen zu können. Sie findet sich besonders im Brunnenwasser grosser Städte.

k) Schweflige Säure findet sich nur in dem Wasser einiger Quellen vulkanischen Ursprungs. In ihrer Auflösung verwandelt sie sich leicht in Schwefelsäure. Setzt man

zu einem solchen Wasser Chlorwasserstoffsäure nebst metallischem Zink, und leitet das sich entwickelnde Gas in eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd, so entsteht schwarzes Schwefelblei.

l) In manchen schwefelhaltigen Mineralwässern können sich unterschwefligsaure Salze finden, welche durch Oxydation von Schwefelmetallen entstanden sind. Man entdeckt dieselben am besten auf die Weise, dass man dem Wasser eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd zusetzt, wodurch das vorhandene alkalische Schwefelmetall zersetzt und Schwefelkupfer ausgeschieden wird, und sodann die davon abfiltrirte Flüssigkeit zum Kochen erhitzt. Es bildet sich nun abermals ein Niederschlag von Schwefelkupfer, unter gleichzeitigem Auftreten von Schwefelsäure. Will man auch die gebildete Schwefelsäure erkennen, so muss, statt des schwefelsauren Kupferoxyds, neutrales essigsaures Kupferoxyd zur Fällung angewandt werden.

m) Kieselsäure ist in sehr vielen Mineralwässern, besonders den sogenannten alkalischen enthalten. Sie findet sich in dem Absatze, der in ihnen durch Verdampfen entsteht. Wird derselbe in einer Säure aufgelöst, das Ganze im Wasserbade verdunstet, und die trockne Masse mit einer Säure befeuchtet, so bleibt beim Zusatze von Wasser die Kieselsäure ungelöst zurück. — Ein Theil der Kieselsäure ist in den Mineralwässern als Infusionsthierie mit Kieselpanzern enthalten.

B. Auffindung der Basen.

a) Man setzt zu dem Wasser etwas Chlorammonium und darauf eine Auflösung von oxalsaurem Kali oder Ammoniak, wodurch bei Anwesenheit von Kalk sogleich oder nach einiger Zeit eine weisse Trübung entsteht.

b) Zu der von dem gefällten oxalsauren Kalk abfiltrirten Flüssigkeit setzt man eine Auflösung von phosphorsaurem Natron und etwas freies Ammoniak. Bei Gegenwart von

Magnesia bildet sich dann sogleich oder nach einiger Zeit ein Niederschlag von phosphorsaurem Ammoniak-Magnesia.

c) Es ist wichtig, im Mineralwasser die Gegenwart auch der kleinsten Spur von Eisen zu erweisen, da von ihr oft die medicinischen Wirkungen des Wassers abgeleitet werden. Einen grössern Eisengehalt findet man schon, wenn man zu dem Wasser Ammoniumsulphid hinzufügt, wodurch schwarzes Schwefeleisen gefällt wird. Man behandelt am besten das Wasser mit jenem Reagens in einer Flasche, welche verkorkt werden kann, und in welcher das Schwefeleisen sich gut absetzt. Dann giesst man die Flüssigkeit ab und filtrirt das Schwefeleisen, um es, wenn die Menge desselben sehr gering ist, vor dem Löthrohre untersuchen zu können, weil es in manchen Fällen möglich ist, dass noch andere Stoffe darin sind, und zwar, wiewohl sehr selten, Schwefelzink, Schwefelmangan, Schwefelkupfer und Alaunerde.

Bei kleinen Mengen von Eisen erhält man durch Ammoniumsulphid oft nur eine grüne Färbung, und es setzt sich auch nach langer Zeit keine schwarze Fällung ab. So geringe Spuren von Eisen entdeckt man daher besser durch Kaliumeisencyanid. Man macht das frisch geschöpfte Wasser zuvor etwas sauer, und fügt dann eine geringe Menge von diesem Reagens hinzu. Es entsteht dann eine blaue Färbung von Berlinerblau. In einem frisch geschöpften Wasser ist das Eisen fast immer als Eisenoxydul, und zwar in den meisten Fällen als kohlen-saures Eisenoxydul enthalten, und kann deshalb durch Kaliumeisencyanid entdeckt werden. Wird das Wasser gekocht oder abgedampft, so oxydirt sich das Oxydul zu Eisenoxyd, und ist dann meistens in dem unlöslichen Ab-satze enthalten. Das von demselben abfiltrirte Wasser giebt gewöhnlich weder durch Kaliumeisencyanür noch durch Kaliumeisencyanid Berlinerblau. Erhält man aber doch durch Kaliumeisencyanür eine blaue Färbung, so war das Eisenoxydul an eine andere Säure als an Kohlensäure gebunden, und ist zwar durch das Abdampfen oxydirt, aber nicht vollständig

abgeschieden worden, was aber gewiss nur selten der Fall seyn wird, da aus neutralem verdünnten Auflösungen der grösste Theil des Eisenoxyds, und wenn dasselbe auch an starke Säuren gebunden ist, durch das Kochen als ein basisches Salz gefällt wird.

Eine höchst geringe Spur von Eisenoxydul lässt sich sehr gut in dem frisch geschöpften Mineralwasser durch einige Tropfen Galläpfeltinktur erkennen. Es entsteht dadurch eine violette Färbung, doch nur, wenn das Wasser ein sogenanntes alkalisches ist, und Bicarbonate von Alkalien oder von Kalk enthält. Ist diess nicht der Fall, so muss man, um die Reaction bei einer höchst geringen Menge von Eisenoxydul zu erhalten, etwas von einer Auflösung zweifach-kohlensaurem Alkali hinzufügen. Auch die einfach-kohlensauren Alkalien oder Aetzkali bringen denselben Erfolg hervor, nur ist nicht zu übersehen, dass letzteres allein schon, ohne Anwesenheit von Eisenoxydul, eine röthliche oder grünliche Färbung durch Galläpfeltinktur erzeugen kann. — Erhält man in einem Mineralwasser, das nicht zu den alkalischen gehört, auch ohne Zusatz einer Auflösung von zweifach-kohlensaurem Alkali eine schwarz-violette Färbung, so ist die Menge des in demselben enthaltenen Eisenoxyduls oder Eisenoxyds nicht unbedeutend.

Durch Kochen und Abdampfen bildet sich in eisenhaltigen Mineralwässern ein ockerartiger Absatz, der das Eisen als Eisenoxyd enthält. Ein ähnlicher Absatz hat sich gewöhnlich in dem Wasser der Mineralquellen selbst erzeugt, wenn dasselbe mit der atmosphärischen Luft in Berührung gekommen ist. In diesen Absätzen ist ausserdem noch Kieselsäure enthalten, und oft auch Kalk und seltenere Bestandtheile, wie schon oben S. 156 bemerkt wurde. Selbst sehr kleine Mengen von Arsen und andern Metallen sind in ihnen gefunden. Man prüft einen solchen Absatz eben so, wie eine in Säuren auflösbare Substanz nach S. 98.

d) Ist das eisenhaltige Wasser ein sogenanntes alkalisches Mineralwasser, so wird beim Abdampfen neben Eisen-

oxyd oft Kalk, Magnesia, ferner auch Strontian und Alaun-erde, grösstentheils an Kohlensäure oder auch an kleine Mengen von Phosphorsäure (und an Fluor) gebunden, abgeschieden, welche Verbindungen in der Kohlensäure des Wassers aufgelöst waren. — Die Alaun-erde erkennt man darin, wenn man das Ausgeschiedene in Chlorwasserstoffsäure auflöst, die filtrirte Auflösung mit überschüssiger Kalilauge kocht, filtrirt und das Filtrat mit Chlorammonium versetzt, an der entstehenden weissen Trübung. — Um nun noch den Strontian nachzuweisen, wäscht man den von dem kalinischen Filtrate getrennten Rückstand mit Wasser aus, löst ihn wieder in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und versetzt die Lösung mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kalk.

Setzt man zu einem Theile des Mineralwassers, welches ausser Eisenoxydul Kalk und die genannten Basen enthält, Ammoniak, so werden fast dieselben Bestandtheile wie durch Kochen niedergeschlagen.

e) Einen besondern Theil des Wassers benutzt man zur Prüfung auf fixe Alkalien. Bei Abwesenheit von Magnesia hat diese Prüfung keine Schwierigkeiten. Man wendet dazu am besten das Wasser an, welches durch Abdampfen concentrirt und von dem etwa entstandenen Niederschlage abfiltrirt ist. Durch eine Auflösung von oxalsaurem Ammoniak fällt man den Kalk, dampft die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne ab und glühet die trockne Masse. Man erhält als Rückstand die Alkalien an Schwefelsäure und Kohlensäure gebunden, oder als Chlormetalle, oder als Gemenge von diesen Salzen. Das in den Mineralwässern gewöhnlich enthaltene Alkali ist Natron, doch sind oft kleine Mengen von Kali, und selbst von Lithion darin enthalten. Die Gegenwart des Kalis im Natron entdeckt man nach S. 94 u. 95, die des Lithions nach S. 119.

Bei Gegenwart von Magnesia fällt man dieselbe durch Barytwasser, scheidet aus dem Filtrate den überschüssigen Baryt durch kohlen-saures Ammoniak oder durch Schwefelsäure und verfährt überhaupt so, wie es S. 95 angegeben ist.

f) Zur Auffindung des Ammoniaks verdunstet man eine neue Menge des Wassers, welche man nöthigenfalls durch etwas Chlorwasserstoffsäure angesäuert hat, bei gelinder Wärme zur Trockne, setzt zu dem Rückstande Kalilauge, und hält einen mit Essigsäure befeuchteten Glasstab darüber. Oder man versetzt den Abdampfrückstand mit einer Auflösung von kohlenurem Kali im Ueberschuss, destillirt von dem Ganzen in einer Retorte einen Theil der Flüssigkeit in eine Vorlage, welche etwas verdünnte Chlorwasserstoffsäure enthält, verdunstet den Inhalt der Vorlage bei sehr gelinder Wärme, und prüft den etwa gebliebenen Rückstand mit Kalilauge auf Ammoniak.

Die Mineralwässer enthalten, ausser Kohlensäure, Schwefelwasserstoff (und schwefeliger Säure), oft noch andere gasförmige Stoffe aufgelöst. Diese sind vorzüglich Sauerstoffgas und Stickstoffgas, doch enthalten die Mineralwässer in den meisten Fällen eine geringere Menge davon, als die gewöhnlichen Brunnenwässer. Sowohl das Sauerstoffgas wie das Stickstoffgas kann durch anhaltendes Kochen entfernt, aufgefangen und untersucht werden.

Ausser den genannten Bestandtheilen enthalten die Mineralwässer sehr häufig noch organische Stoffe aufgelöst, welche Ursache sind, dass das Wasser sich beim Abdampfen zuletzt gelblich färbt, und die abgedampfte Masse beim Erhitzen schwärzlich wird. Die organischen Stoffe sind in vielen Fällen Quellsäure und Quellsatzsäure, welche theils mit Alkalien verbunden als Salze in dem Wasser aufgelöst, theils mit Eisenoxyd vermenget sich in dem Absatze finden.

nan
rch
me
iält
ler
on
zen
ge,
un-
und
auf

we-
a s-
er-
ral-
von,
off-
chen

line-
elche
letzt
itzen
Fal-
alien
Ei-

n
n
n
n
n

544

W28

Wittstein.

Chemisch-analytischen unter-
suchungen.

544

W28

Wittstein.

Chemisch-analytischen unter-
suchungen.

