

METHODISCHE
REACTIONS-TABELLEN

BEHUF

CHEMISCHER QUALITATIV-ANALYTISCHER UNTERSUCHUNGEN

ZUM GEBRAUCH FÜR

MEDICINER UND PHARMACEUTEN

VON

PROFESSOR DR. C. CLAUS.

Acc. 45, 329.

DORPAT.

DRUCK UND VERLAG VON E. J. KAROW, UNIVERSITÄTS-BUCHHÄNDLER.

1862.

Tabelle I. a.

Vorprüfung. Verhalten der Körper in der Hitze.

Bevor man irgend eine andersweitige Untersuchung mit einem zur Analyse dargeordneten Körper unternimmt, muss man sein Verhalten in der Hitze kennen lernen. Man prüft ihn, indem man nur eine kleine Probe, eine Messerspitze voll, auf der einfachen Weingeistlampe erhitzt, und zwar a) auf Platinblech, b) in einem Platinlöffelchen, c) auf dünnen Porzellanscherven von zerbrochenen Porzellantiiegeln, welche man mit einer dünnen Zange hält. Diese Probe auf Porzellan ist besonders Anfängern zu empfehlen, namentlich für schwarze, gefärbte oder farblose schwere Körper, weil von diesen die Platinlöffel und das Platinblech leicht angegriffen werden. Oder man erhitzt die Probe für sich auf Kohle ohne Reagentien, oder mit denselben in der Flamme des Löthrohrs, oder aber man erhitzt die mit Reagentien gemischten Körper auf Platindraht vor dem Löthrohr, oder endlich in einer kleinen Glasröhre mit oder ohne Reagentien.

- 1) Der Körper ist nicht brennbar, oder brennbar aber ohne Bildung von Kohle; er ist anorganisch.
- 2) Der Körper ist brennbar mit Hinterlassung von Kohle; beim längeren Erhitzen verbrennt und verglimmt der Kohlenrest und nichts bleibt zurück; er ist organisch ohne anorganische Bestandtheile.
- 3) Der Körper ist brennbar mit Kohlenrest; dieser verbrennt sehr schwer und hinterlässt nach längerem Glühen einen ansehnlichen Rest (Asche) von meistens grauer oder weisser Farbe. Dieser Rest kann auch stark gefärbt, selbst ein Metall sein; ist eine Verbindung v. organischen u. anorganischen Körpern. Auf diese Weise können die Körper in so weit erkannt werden, ob sie organisch, anorganisch oder beides zugleich sind.

Man muss alle Erscheinungen beim Erhitzen genau wahrnehmen, ob die Körper flüchtig sind oder nicht, ob sie schmelzen, ihre Farbe verändern, einen Geruch dabei entwickeln, verknistern oder keine derselben wahrnehmen lassen. Aus diesen Erscheinungen lassen sich Schlüsse über die Natur der Körper ziehen; in vielen Fällen lässt sich nicht nur bestimmen, zu welcher Gruppe der im chemischen Systeme eingereihten Körper der fragliche gehört, sondern sogar in einzelnen Fällen die chemische Species gleich beim ersten Versuche erkennen.

- 1) Die Körper verflüchtigen sich vollkommen ohne Bildung von Kohle, mit oder ohne Geruch. Man unterscheidet leicht- u. schwerflüchtige; diese letzteren müssen sehr lange erhitzt werden, damit man ihre Flüchtigkeit bemerke. Es sind Verbindungen von Ammoniak, leicht, gewöhnlich farblos; oder Verbindungen von Quecksilber, schwer, farblos oder gefärbt; oder Verbindungen von Arsenik, schwer, farblos oder gefärbt, geben gewöhnlich einen mehr oder weniger wahrnehmbaren Knoblauchgeruch. Ausser diesen sind noch mehrere Elemente flüchtig, wie Schwefel, Selen, Phosphor, Brom, Jod, Quecksilber etc., deren Eigenschaften einem jeden Anfänger in der Chemie bekannt sein müssen.

- 2) Sie verknistern erhitzt, zerspringen wenn sie krystallinisch sind unter Geräusch in kleine Stücke, oder werden aus dem Löffel herausgeschleudert. Es sind Wasserleere Salze, als: die Chloride, Bromide und Jodide des Kaliums und Natriums, Chlorsaures Kali, Salpeter, Ferridcyankalium etc.

- 3) Sie geben den Geruch nach SO₂; manchmal brennen sie mit blauer Flamme; es sind gewöhnlich schwere, schwarze, braune, gelbe, rothe oder orangefarbene gefärbte Körper. Es sind Schwefelmetalle, unter denen einige flüchtig sind und zur näheren Bestimmung der in No. 1 angeführten flüchtigen Körper dienen können.

- 4) Sie geben keinen Geruch, sind schwer, von Farbe den Körpern No. 3 ähnlich, verändern diese Farbe aber beim Erhitzen, indem sie entweder dunkler oder heller werden. Es sind Oxyde der schweren Metalle; von diesen können einige Species so gleich erkannt werden. Zinkoxyd, ursprünglich weiss, wird beim Erhitzen citronengelb, beim Erkalten wieder weiss. Bleioxyd, ursprünglich gelb, wird beim Erhitzen dunkler, beim Erkalten wieder gelb; stark erhitzt schmilzt es. Calciumoxydhydrat, ursprünglich weiss, dann beim Erhitzen kaffeebraun, bleibt beim Erkalten braun.

- 5) Sie sind farblos, schmelzbar oder unschmelzbar, ohne Farbenveränderung und ohne Geruch. Es sind die Salze der Alkalien und alkalischen Erden, welche nach Tab. II. und Tab. III. näher zu bestimmen sind. Mennige, gelbroth, wird dunkelbraun, beim Erkalten hellgelb. Bleihyperoxyd kaffeebraun, darauf dunkler, beim Erkalten hellgelb. Wismuthhyperoxyd, schwarzbraun, darauf dunkler, b. Erkalte. hellgelb. Eisenoxydhydrat, gelbbraun, dann fast schwarz, beim Erkalte rothbraun. Kupferoxydhydrat, himmelblau, dann bleibend schwarzgrau.

- 6) Farblose Salze, welche leicht schmelzen und in diesem Zustande länger verharren, müssen in einem Platinlöffelchen stark erhitzt und in die erhitzte Flüssigkeit ein Streifen Papier getaucht werden; erfolgt sprühendes Verbrennen des Papiers, so sind es entweder salpetersaure Alkalien oder alkalische Erden, oder Chlorsaure, Bromsaure, oder Jodsaure Salze derselben Basen.

- 7) Farblose oder gefärbte Körper, welche beim Schmelzen die oben angeführte Reaction nicht zeigen, mischt man mit Salpeter oder chlorsaurem Kali und erhitzt sie; verpuffen sie dabei mit Knall, so sind sie Cyanverbindungen.

- 8) Farblose schmelzende oder nicht schmelzende Salze können mit Kohle und Soda gemischt und in der Reductionsflamme auf Kohle mittelst des Löthrohrs geglüht werden; man kratzt die geglühte Probe von der Kohle auf ein Silberblech ab und befeuchtet sie mit sehr verdünnter HCl; zeigt sich ein Geruch nach H₂S und hat sich das Silberblech, wenn man nach einiger Zeit die Probe abspült, gebräunt, so gehörte das untersuchte Salz zu den schwefelsauren Salzen.

- 9) Flüchtige oder nicht flüchtige schwere, farblose oder gefärbte Körper mit Cyankalium und Soda gemischt und in einem kleinen unten zugeschmolzenen Glasproberöhrchen erhitzt, geben den Geruch nach Knoblauch und einen schwarzgrauen flüchtigen Metallanflug; es sind Arsenverbindungen.

- 10) Schwarze, farblose oder gefärbte Körper (Metalloxyde, Salze der schweren Metalle) vermischt man mit Soda und Kohlenpulver und erhitzt in der Reductionsflamme des Löthrohrs auf Kohle; die Probe wird in einem Achatmörser durch Abkratzen gethan, die Kohlenstücke etwas zerrieben und mit Wasser abgeschlämmt. Man wird dann in dem Mörser Metallkörner oder Metallfitter leicht bemerken, welche durch Farbe und andersweitige Eigenschaften erkannt werden können. Man sei sehr aufmerksam auf die Anflüge, welche sich bei der Reduction der Metalle auf der Kohle rings um die Probe bilden. Auf diese Weise können folgende Metalle erkannt werden: Gold, besitzt die bekannte Goldfarbe, ohne Anflug auf der Kohle. Silber, weiss, Kupfer, fleischroth, Antimon, hellgrau, unlöslich in NO₅, mit weissem Anflug. Wismuth, hellgrau, spröde, löslich in NO₅, giebt einen gelben Anflug auf Kohle. Blei, dunkelgrau, weich, löslich in NO₅, giebt einen hellgelben Anflug.

- 11) Mit Soda und Salpeter auf Platinblech geschmolzen eine dunkelgrüne Flüssigkeit geben die Manganverbindungen. Grüne Gläser geben Kupferoxyd, Chromoxyd und ihre Verbindungen in der Oxydationsflamme. Braunrothe Gläser geben Kupferoxyd in der Reductionsflamme; Nickeloxyd, Eisenoxyd im heissen Zustande, im erkalteten olivengrün. Amethystrothe Gläser geben Manganoxydul und seine Verbindungen. Blaue Gläser geben Cobaltoxydul und seine Verbindungen. Farblose durchsichtige Gläser mit einer weissen Wolke im Innern (Kieselskelett) geben Kieselerde und die Silicate.

Allgem. Verh.

Erhitzen d. Körper auf Platinblech od. Porzell.

A. Erhitzen ohne Reagentien

Specielles Verh.

B. Erhitzen mit Zuziehung von Reagentien.

C. Löthrohrproben mit Phosphorsalz auf Kohle od. Platindraht bez. b. Metall- u. Oxyd anzuzwend. *)

Der Druck wird unter der Bedingung gestattet, dass nach Beendigung desselben der Abgetheilten Censur in Dorpat die vorschriftmässige Anzahl Exemplare zugestellt werde.

Dorpat, den 1. Mai 1862.

Abgetheilte Censur de la Croix.

No. 59.
(L. S.)

Tartu Riikliku
Raamatukogu

*) Die Löthrohrproben sind nur sehr kurz angedeutet, weil für unsere pharmaceutischen Zwecke die Untersuchung auf nassem Wege leichter und sicherer zum Ziele führt, zumal Anfänger gewöhnlich sehr ungeschickt im Handhaben des Löthrohrs sind.

Tabelle I. b.

Erkennen der chemischen Species.

Aufzählung der wichtigsten pharmaceutischen Präparate, welche, wenn man einige wenige, andersweitige Reactionen hinzufügt, durch ihr Verhalten in der Hitze bestimmt und ihrer Zusammensetzung nach erkannt werden können.

Farbe	Körper	Charakteristika	
A. Flüchtige Körper ad No. 1 sub I. a.			
Roth	1) Zinnober , wird schwarz, riecht dabei etwas nach SO ₂ , verflüchtigt sich langsam		
	2) Quecksilberoxyd , von gelblich rother Farbe, wird schwarz und verflüchtigt sich ohne Geruch sehr langsam.		
	3) Quecksilberjodid , wird citronengelb, schmilzt leicht zu einer braunen Flüssigkeit und verflüchtigt sich sehr rasch in gelben Dämpfen.		
	4) Quecksilberjodür , gelbgrün, schmilzt und giebt unter rascher Verflüchtigung gelbe Dämpfe.		
	5) Quecksilberoxyd (gelbe Modification) verhält sich wie No. 2.		
	6) Auripigment , brennt mit bläulich fast weisser Flamme, riecht etwas nach Knoblauch, mehr nach SO ₂ , schmilzt und verdampft rasch mit weissem Rauche.		
	7) Basischschwefelsaures Quecksilberoxyd , (<i>Turpethum minerale</i>) wird anfangs zinnberroth unter Entwicklung saurer Dämpfe von SO ₃ , bei sehr starker Hitze schmilzt es und wird beim Erkalten fast farblos; ist unter allen flüchtigen Körpern der sich am schwersten verflüchtigende.		
	8) Realgar , orangefarben, verhält sich wie No. 6.		
	9) Metallisches Arsen , schwarzgrau, verflüchtigt sich, ohne zu schmelzen, rasch in weissen Dämpfen mit Knoblauchgeruch.		
	10) Quecksilberoxydul , schwarz, nach einigem Erhitzen und Erkalten schmutzig braunroth oder roth werdend, verflüchtigt sich langsam (giebt mit Heparlösung erhitzt kein H ₂ N).		
	11) Mercurius solubilis Hahnemannii , wie No. 10., giebt mit Heparlösung im Probiergläschen erhitzt deutlich den Geruch nach Ammoniak. (NB. man nehme eine grössere Menge zu dieser Probe)		
Gelbe	12) Aethiops mineralis , brennt stark mit blauer Flamme und Geruch nach SO ₂ , sonst wie Zinnober No. 1.		
	13) Quecksilberchlorür (Calomel), verflüchtigt sich ohne Geruch, ohne zu schmelzen, in weissen Dämpfen, im Löffelchen rotirend, ziemlich langsam (wird mit Kalilösung befeuchtet schwarz).		
	14) Mercurius praecipitatus albus , giebt Ammoniakgeruch, wird gelbröthlich und verflüchtigt sich langsam (wird mit Kalilösung hellgelb).		
	15) Quecksilberchlorid (Sublimat), schmilzt sehr leicht und verflüchtigt sich rasch als weisser Rauch (giebt mit Kalilösung einen gelben Niederschlag *).		
	16) Arsenige Säure , verflüchtigt sich ohne zu schmelzen ziemlich rasch, unter weissen Dämpfen (mit Ammoniak gesättigt und mit salpeters. Silber geprüft, einen gelben N. bildend).		
	17) Arseniksäure , wie No. 16 (mit Ammoniak gesättigt und mit ArgO, NO ₅ geprüft, braunrother N.). Beide, 16 und 17, geben auf glühender Kohle erhitzt, Knoblauchgeruch.		
	18) Salpetersaures Quecksilberoxydul , krystallinisch, schmilzt leicht, wird gelb, giebt orangefarbene Dämpfe von NO ₃ , wird dann dunkelbraun, beim Erkalten roth, verflüchtigt sich endlich langsam.		
	19) Schwefelsaures Quecksilberoxyd , fein krystallinisch, oft feucht, schmilzt leicht, giebt saure Dämpfe von SO ₃ ; verhält sich übrigens wie No. 7.		
	20) Kohlensaures Ammoniak , verflüchtigt sich langsam unter Geruch von Ammoniak, rotirt im Löffel (braust mit Säuren auf).		
	21) Chlorammonium (Salmiak), verflüchtigt sich langsam ohne Geruch in weissen Dämpfen; rotirt im Löffel.		
	Schwarze od. orangefarbene Körper	22) Salpetersaures Ammoniumoxyd , schmilzt leicht und verbrennt rasch unter Funkensprühen und schwacher Verpuffung.	
23) Schwefelsaures Ammoniumoxyd , schmilzt leicht, giebt saure Dämpfe; verflüchtigt sich ohne Verbrennung.			
Nicht flüchtige Körper ad No. 2, 4, 5, Tab. I. a.			
Roth		24) Mennige , vide Tab. I. a. No. 4 (wird mit NO ₅ übergossen braun.)	
		25) Kupferoxydul , wird ohne sonstige Erscheinung bleibend schwarz (mit concentrirter HCl erhitzt, giebt es eine braune Lösung, welche, mit Wasser verdünnt, weisses Kupferchlorür fallen lässt).	
Gelbe		26) Platinsalmiak , giebt einen weissen Dampf von saurem Geruch (nach Salzsäure), lässt grauen Platinschwamm zurück.	
		27) Wismuthoxyd , hellgelb, beim Erhitzen dunkler werdend, beim Erkalten wieder die ursprüngliche Farbe annehmend, giebt auf Kohle erhitzt ein sprödes Metallkorn.	
Orangefarbene oder braune Körper		28) Bleioxyd (Massicot), citronengelb oder in krystallinischen fleischrothen Schüppchen (Lythargyrium), verhält sich wie 27, ist nur feuriger gelb gefärbt und giebt auf Kohle ein weiches Bleikorn.	
		29) Schwefelcadmium , wird dunkelbraun, Geruch nach SO ₂ ; auf Kohle erhitzt ist der Anflug braun.	
		30) Chromsaures Bleioxyd , schmilzt und wird bleibend braun (löst sich in vieler Kalilauge; mit Salzsäure und Weingeist gekocht giebt es eine dunkelgrüne Lösung und einen weissen N.).	
		31) Antimonsupersulphid (Sulphur antimonii auratum), auf Porzellan brennt es mit blauer Flamme, Geruch nach SO ₂ , wird oberflächlich grau oder weiss, indem weisse Dämpfe entweichen, schmilzt endlich zu einer schwarzen Masse (in einer Glasröhre erhitzt sublimirt viel Schwefel, mit Wasserdämpfen, indem der Rest zu grauschwarzem Schwefelantimon schmilzt).	
	32) Kermes minerale , verhält sich wie 31, mit dem Unterschiede, dass es nicht brennt und beim Sublimiren in der Röhre nur Spuren von Schwefel giebt.		
	33) Cadmiumoxyd , kaffeebraun, beim Erhitzen dunkler werdend (in Königswasser gelöst giebt es mit HS gelbes in Schwefelammonium unlösliches Schwefelcadmium).		
	34) Bleihyperoxyd , kaffeebraun, nach starkem Erhitzen beim Erkalten citronengelb werdend. Auf Kohle mit dem Löhrohr giebt es ein Bleikorn (mit Salzsäure erwärmt, entwickelt sich Chlor).		
	35) Eisenoxyd , rothbraun, wird dunkler, beim Erkalten die ursprüngliche Farbe annehmend, sonst keine Erscheinung (löst sich schwer in Säuren mit gelbbrauner Farbe, giebt mit Ferrocyankalium einen dunkelblauen N.).		
	36) Eisenoxydhydrat , gelbbraun, wird bleibend dunkler braunroth (löst sich leicht in Säuren und giebt die Eisenreaction).		
	37) Kupferoxyd , unveränderlich in der Hitze (löst sich in HCl mit grüner Farbe; die Lösung wird beim Verdünnen blau und giebt mit Ferrocyankalium einen schmutzig dunkelrothen N.).		
	38) Manganhyperoxyd , schwarzgrau, unveränderlich in der Hitze (mit HCl erwärmt entwickelt es Chlor). Mit Soda und Salpeter geschmolzen giebt es eine dunkelgrüne Schmelze, welche sich mit dieser Farbe in Wasser löst und mit Zusatz von Säuren rosenroth wird.		
Schwarze Körper	39) Graphit , grau metallglänzend, fettig anzufühlen, unveränderlich in der Hitze, unveränderlich durch Einwirkung von Säuren und Alkalien.		
	40) Eisenoxyd-oxdul (Aethiops martialis), wird beim Glühen rothbraun und zeigt mit Reagentien die Eisenreaction.		
	41) Eisensulphuret , porös, grau metallglänzend, mit Schillern ins Gelbliche und Bläuliche. Verändert sich wenig in der Hitze, giebt aber den Geruch nach SO ₂ (löst sich unter starker Entwicklung von HS leicht in Salzsäure, die Lösung ist schwach grünlich gefärbt).		
	42) Graues Schwefelantimon (Sb ₂ S ₃), auf Porzellan erhitzt, giebt den Geruch nach SO ₂ (löst sich jedoch etwas langsam in HCl, der man etwas NO ₅ zugesetzt hat, unter Entwicklung von HS, die Lösung giebt mit Wasser verdünnt einen hell orangefarbenen N., hat man sie jedoch längere Zeit erhitzt, bis alles HS entfernt ist, so bildet Wasser einen weissen N.).		
	43) Bleioxydhydrat , wird nach dem Erhitzen beim Erkalten citronengelb; giebt auf Kohle ein Bleikorn (löst sich in Kalilauge).		
	44) Wismuthoxydhydrat , wie No. 43, nur giebt es ein sprödes Metallkorn (löst sich nicht in Kali).		
	45) Kohlensaures Bleioxyd (Bleiweiss), verhält sich wie No. 43, (nur braust es mit Säuren auf).		
	46) 47) Cadmiumoxydhydrat und Kohlensaures Cadmiumoxyd ; beide werden beim Erhitzen kaffeebraun, das erstere braust nicht auf beim Lösen in Säuren, das andere braust auf (die Lösungen beider werden mit HS citronengelb gefällt).		
	48) Zinkoxyd (vide Tab. I. a. No. 4), in ein Grübchen in Kohle eingedrückt, mit Kobaltlösung befeuchtet und mit dem Löhrohr erhitzt, nimmt es eine schöne grüne Farbe an.		
	49) Basisch salpetersaures Wismuthoxyd (Magisterium Bism.) ist pulverförmig, wird unter Entwicklung orangefarbener Dämpfe von NO ₃ oder NO ₄ gelb, giebt auf Kohle ein sprödes Wismuthkorn (die Lösung in wenig NO ₅ giebt mit vielem Wasser eine weisse Trübung).		
	50) Neutrales salpetersaures Wismuthoxyd , ist krystallinisch, verhält sich wie No. 49, nur schmilzt es bevor es sich zersetzt.		
51) Salpetersaures Silberoxyd , krystallinisch oder geschmolzen in Stangenform; schmilzt leicht, schwärzt sich, indem es sich mit einer Metallhaut bedeckt, es entweichen orangefarbene Dämpfe, endlich bleibt Silber zurück.			

Von den Farben der Salze ist folgendes zu merken:

1) Färbungen, durch welche gewisse Basen erkannt werden können.

Schwach grün, ins Bläuliche spielend	Eisenoxydsalze.
Hellgrün, manchmal ins Gelbliche	Nickeloxydsalze.
Sattgrün, grasgrün	Kupferoxydsalze.
Tief dunkelgrün	Chromoxydsalze.
Hellgelb	wasserleere Nickeloxydsalze.
Goldgelb	Goldsalze.
Bräunlich gelb	Eisenoxydsalze.
	Platinlösungen.
	Kupferoxydsalze.
Schön tief lasurblau	wasserleere Kobaltsalze.
Violett	Einige Chromoxydsalze.
Schön tief rosenroth	Wasserhaltige Kobaltsalze.
Pfirsichroth	Einige Chromoxydsalze.
Amethystroth	Einige Manganoxydsalze.

2) Färbungen, wodurch gewisse Säuren, besonders Metallsäuren, erkannt werden können.

Citronengelb	neutrale Chromsaure Salze.
Orangefarben oder morgenroth	saure Chromsaure Salze.
Tief dunkel kirschroth	Verbindungen der Uebermangansaure.
Tief sattgrün	Verbindungen der Eisensäure.
	Mangansaure Salze.

Ist man in Zweifel, ob die Färbung der Salze von der Base oder der Säure abhängig ist, so bedient man sich gewisser Reductionsmittel, welche sehr rasch auf die Metallsäuren einwirken, sie zugleich unter Entfärbung zersetzen oder eine andere Färbung veranlassen. Solche Reductionsmittel sind Alkohol, schweflige Säure und vorzugsweise Schwefelhydrogen, wobei man jedoch sich erinnern muss, dass auch viele gefärbte Basen durch dieses Reagens afficirt werden.

Tabelle II.

(Man bedient sich dieser Tabelle, wenn man nach den Versuchen nach Tabelle I. a. und b. zu keinem Resultat gekommen ist.)

Vorprüfung. Verhalten der Körper gegen Lösungsmittel.

Diese Lösungsmittel sind Wasser und Säuren. Alle Körper zerfallen ihrem Verhalten diesen Lösungsmitteln gegenüber in drei grosse Gruppen, und namentlich A. in Körper, welche in Wasser löslich sind, B. Körper unlöslich in Wasser, aber löslich in Säuren, C. unlösliche Körper, weder löslich in Säuren noch Wasser.

Gruppe	Charakteristika	Bestimmung
A. In Wasser lösliche Körper.	Zu dieser ersten Gruppe gehören die meisten officinellen chemischen Präparate; ihre Lösungen in Wasser müssen sogleich mit Reagenspapier geprüft werden, ob sie alkalisch, sauer oder neutral reagiren. 1) Färben sie rothes Lakmuspapier blau, oder gelbes Curcumapapier braun, so sind es: reine oder kohlensaure Alkalien, alkalische Erden oder die Sulphurete beider Metallgruppen. Im Fall sie alkalisch reagiren, müssen sie sogleich mit Säuren (NO ₅ oder HCl) gesättigt werden. Erfolgt hierbei kein Aufbrausen, so sind es: Alkalien oder alkalische Erden. Es erfolgt Aufbrausen durch Ist das Gas geruchlos, so sind es: Kohlensaure Alkalien. Entwicklung von Gas. Hat das Gas den üblen Geruch des H ₂ S, so sind es: Sulphurete der leichten Metalle des Ka, Na, Ba, Sr, Ca. 2) Färben die Lösungen blaues Lakmuspapier roth, so sind es: Säuren oder saure Salze. 3) Verändern die Lösungen die Reagenspapiere auf keine Weise, so sind es: Neutrale Salze.	Die nähere Bestimmung der zu dieser Gruppe gehörigen Körper lässt sich nach Tab. III. u. IV. leicht ausführen
B. In Säuren lösliche in Wasser unlösliche Körper.	Zu dieser Gruppe gehört ebenfalls eine sehr grosse Zahl gebräuchlicher chemischer Arzneistoffe. Bei ihrer Lösung muss man auf die dabei auftretenden Erscheinungen aufmerksam sein. Die Lösungen brauchen, wie es sich von selbst versteht, nicht mit Reagenspapier geprüft zu werden. Als Lösungsmittel wendet man am besten verdünnte NO ₅ an; ist der Körper in dieser unlöslich, so versucht man es mit HCl, wenn auch diese nicht einwirkt, mit Königswasser (eine Mischung von 3 Theilen HCl und 1 Theil NO ₅). Für viele Fälle ist HCl allein zulässig, namentlich beim Lösen der Sulphurete schwerer Metalle, welche durch die Anwendung dieser Säure im Allgemeinen erkannt werden können, durch NO ₅ nicht so leicht. 1) Löst sich der Körper ohne Gasentwicklung, ohne Aufbrausen in NO ₅ oder HCl, so ist er ein schwer lösliches Salz oder ein Metalloxyd. 2) Sie lösen sich unter Aufbrausen u. Gasentwickl. auf, indem man zur Auflösl. nach Umständen NO ₅ oder HCl nimmt, oder man behandelt den Körper abwechselnd mit der einen und anderen Säure. Das Gas, welches auftritt, ist geruchlos; dann sind es: Kohlensaure Salze der alkalischen Erden und Metalloxyde. Das Gas, durch HCl erhalten, hat den Geruch nach HS; dann sind es: Sulphurete und Sulphureide der schweren Metalle, entweder Metalle, oder Metalloxyde, welche höher oxydirt, oder Metalloxydsalze, welche in Oxydsalze übergehen, oder Schwefelmetalle, welche zu schwefelsauren Salzen oxydirt werden. Das Gas, durch NO ₅ erhalten, riecht erstickend und ist orangefarben; dann sind es: Hyperoxyde, und zwar: Mennige, Bleihyperoxyd oder Manganhyperoxyd. Das Gas, durch HCl erhalten, ist gelblich gefärbt und riecht nach Chlor, so sind es: oder es sind die selten vorkomm. Metallsäuren.	Die nähere Bestimmung der Species dieser Gruppe führt man nach Tab. III. und Tab. IV. aus.
C. Unlösliche Körper oder sehr schwer lösliche.	Diese Gruppe umfasst eine nur geringe Zahl officineller Körper; ihre Bestimmung durch qualitative Analyse ist schwieriger und zeitraubender, als die der löslichen Verbindungen. Um sie mit Sicherheit zu bestimmen, müssen sie durch chemische Mittel in Lösung gebracht werden, was man das Aufschliessen der unlöslichen Körper nennt. Das Mittel besteht darin, dass man einen Theil des höchst fein zerriebenen Körpers mit 4 Theilen eines Gemenges von reinem trockenen kohlensauren Kali und Natron (von jedem zu gleichen Theilen) in einem zugedeckten Platintiegel stark bis zum Schmelzen glüht. Durch die heftige Wirkung der Alkalien werden die meisten unlöslichen Körper löslich gemacht, und zwar in Wasser allein, oder in Wasser, welches mit Salz- oder Salpetersäure stark sauer gemacht worden. Die Lösungen werden in Porzellanschalen im Wasserbade bis zur Trockene abgedampft und dann in saurem Wasser wieder gelöst. Ist die Lösung durchsichtig und nicht milchig trübe, so enthält der Körper keine Kieselerde, im entgegengesetzten Falle enthält er Kieselerde, welche in ansehnlichen Antheilen als schneeweisses krystallinisches Pulver in der Schale ungelöst zurückbleibt. Die filtrirten Lösungen können nach Tab. III., IV. und V. untersucht werden. Es giebt Fälle, wo die mit Alkalien aufgeschlossenen unlöslichen Körper weder in Wasser noch in Säuren vollkommen löslich sind. In solchen Fällen zieht man die geschmolzene Masse, ohne Säurezusatz, erst mit Wasser aus, und behandelt dann den ungelösten Rest für sich mit Säuren; in den meisten Fällen wird dieser sich in Säuren lösen. Man hat nun 2 Lösungen, von denen die erste mit NO ₅ gesättigt und zur Trockene abgeraucht wird, um auf diese Weise zu erfahren ob sie Kieselsäure enthält. Mit der zweiten verfährt man ebenso. Beide trockene Substanzen werden nun für sich jede besonders gelöst, filtrirt und die Bestandtheile derselben nach Tab. III., IV. und V. bestimmt. (Dieser letzte Fall tritt bei der Untersuchung mehrerer schwerer und unlöslicher schwefelsaurer Salze ein.) Es lässt sich aber bei den meisten unlöslichen und schwerlöslichen officinellen Körpern diese schwierige und zeitraubende Bestimmungsmethode umgehen, und man kann sie auf nasschem Wege, mit Zuhilfenahme der Erscheinungen beim Erhitzen und einiger leicht auszuführenden Löhrohrproben, analysiren und erkennen. Diese letztere Untersuchungsmethode bildet den Hauptgegenstand der zweiten Tabelle.	

Die Glieder dieser Gruppe zerfallen nach ihrem Verhalten gegen Schwefelammonium in zwei Abtheilungen, in 1) Verbindungen schwerer Metalle, welche mit diesem Reagens Reactionen geben und 2) Verbindungen leichter Metalle, welche davon nicht afficirt werden.

Abtheilung I.	Reaktion	Ergebnis
1) das Chlorid des Silbers, löst sich in Ammoniak, schmilzt leicht zu einer gelben Flüssigkeit, wird durch HCl	und etwas Zink reducirt;	wirden alle durch H ₂ NS, HS schwarz oder braun gefärbt.
2) das Chlorid des Bleies, schmilzt sehr leicht, löst sich in KO ₂ lösung, giebt auf Kohle mit NaO, CO ₂ ein Bleikorn;		
3) das Chlorür des Quecksilbers, ist flüchtig, wird mit Ammoniak schwarz, vid. Tab. I. b. No. 13;		
4) das Cyanür des Silbers, erhitzt wird es schwarz, schmilzt, verbrennt und lässt reines Silber zurück;		
5) das schwefelsaure Bleioxyd, erhitzt, verändert sich wenig, schmilzt nicht, löst sich in KO ₂ lösung, giebt mit Natron auf Kohle ein Bleikorn;		
6) die geglühte Zinnsäure, giebt mit Schwefelammonium gekocht und nach Zusatz von HCl eine hellgelbe Fällung in der Flüssigkeit;		
7) die Antimonsäure, giebt mit Schwefelammonium gekocht und nach Zusatz von HCl eine orangefarbene Fällung (mit Salzsäure und Jodkalium erhitzt, erhält man eine braune Lösung).		

Man könnte diese Tabelle noch weiter ausdehnen, allein es würde von keinem practischen Nutzen sein, da die meisten in Wasser und Säure löslichen Verbindungen nach den systematischen Tabellen III und IV von Anfangen leichter, wenn gleich nicht schneller, bestimmt werden können, weil bei jenen Reactionen die Erscheinungen mehr in die Augen springen, als die beim blossen Erhitzen. Immerhin kann eine Menge von Körpern durch dieses einfache Verfahren bestimmt und erkannt werden. Zu dem kommt noch, dass man unter den vielen Metallsalzen mehrere charakteristisch gefärbte Salze findet, durch deren Farbe man auf die in ihnen vorkommenden Basen oder Säuren mit genügsamer Sicherheit Schlüsse ziehen kann.

* Der Kürze wegen wird im weiteren Verlaufe Niederschlag durch N. bezeichnet werden.

Dahin gehören:

- 8, der schwefelsaure Baryt;
- 9) der schwefelsaure Strontian;
- 10) der schwefelsaure Kalk.

11) Kieselerde und Silicate.

- a) Sie geben mit Phosphorsalz auf Kohle zu einer Probe geschmolzen, eine durchsichtige Perle mit einem Kieselgerüst im Innern.
- b) Pulverförmige Kieselerde löst sich beim Kochen in Kalilauge und wird aus der Lösung durch Salmiak galertartig gefällt.
- c) Mischt man Kieselerde oder gepulverte Silicate mit einem gut krystallisirten feingeriebenen Flusspath, thut das Gemenge in eine Bleiröhre, von der Gestalt unserer Proberöhren, setzt concentrirte SO_3 hinzu und fügt mit einem Korkstöpsel eine Gasentwicklungsröhre ein, taucht das Ende der Röhre in ein Proberöhrchen mit Wasser und erhitzt, so bilden sich alsbald mit jedem Gasbläschen schneeweisse, käsig-flockige Kieselsäure in der Vorlageflüssigkeit.

- 12) *geglühte Alauerde (Thonerde) und Aluminate*. Befeuchtet man sie mit Kobaltsolution und erhitzt die befeuchtete Stelle mit der Löthrohrflamme bis zum Glühen, so färbt sich die Stelle schön himmelblau. Oder man drückt die Probe in ein Kohlengrübchen, erhitzt, befeuchtet mit Cobaltsolution und erhitzt abermals;
- 13) *Fluorcalcium* (Flusspath). Man mischt das Pulver mit concentrirter SO_3 in einem kleinen Proberöhrchen und lässt es einige Zeit an einem warmen Orte stehen, dann spült man es rein. Man wird finden, dass das Glas stark angegriffen und geätzt ist. Bei sehr kleinen Mengen von Fluorverbindungen als Beimengung anderer Körper, macht man obige Mischung in einem Platintiegelchen, bedeckt diesen mit einem Glasscherben, welcher mit Wachs überzogen worden und auf welchem man mit einem spitzen Instrumente einige Stellen von Wachs befreit hat (man macht einige Schriftzüge) und stellt den Tiegel darauf einige Zeit in ein Sandbad. Man wird dann die Schriftzüge auf dem Glase geätzt finden. Uebergiesst man Flusspath im Platintiegel mit SO_3 und erhitzt, so lässt sich die dabei auftretende Flussäure durch den Geruch erkennen;
- 14) *geglühtes Chromoxyd*. ist durch seine Unlöslichkeit und grüne Farbe schon hinreichend charakterisirt. Ausser der Löthrohrprobe kann noch folgender Versuch als bestätigende Reaction dienen. Man erhitzt eine Probe mit kohlen-saurem Kali und Salpeter in einem kleinen Tiegel von Silber zum Glühen. Die geschmolzene Masse löst sich mit citronengelber Farbe in Wasser und diese Lösung giebt, mit Salzsäure und Alkohol gekocht, eine tief grüne Lösung von Chromchlorid;
- 15) *Graphit*. erkennt man an seiner grauschwarzen metallglänzenden Farbe und seiner totalen Indifferenz gegen Reagentien.

- a) Mit Kohle und Natron gemischt und in der Reductionsflamme auf Kohle geglüht, geben sie eine Masse, welche mit verdünnter SO_3 übergossen nach HS riecht und Silber bräunt.
- b) Mit reinem kohlen-sauren Kali und Wasser ausgekocht, die Lösung heiss filtrirt, mit HCl gesättigt und dann mit Chlorbaryum geprüft, giebt die Reaction auf Schwefelsäure, einen unlöslichen weissen Niederschlag.

Will man nun erfahren, welches von diesen schwefelsauren Salzen der untersuchte Körper ist, so wäscht man den im Filtrirtrichter als unlöslich gebliebenen Rest mit Wasser gut aus und löst ihn in Salzsäure; löst er sich leicht und vollständig auf und giebt die Lösung mit Gypslösung keine Trübung, selbst nach längerem Stehen und Schütteln, so war er schwefelsaurer Kalk. Löset er sich fast vollkommen und leicht auf und giebt mit Gypswasser zwar anfangs keinen, doch beim Stehen und Schütteln später erscheinenden N., so ist es eine Strontianverbindung. Löset er sich nur wenig in Säure mit einem bedeutenden unlöslichen Reste und giebt die Lösung mit Gypswasser sogleich eine Trübung, so ist es Baryt.

Schneller noch gelangt man zum Ziele, wenn man nach der Reduction auf Kohle den Körper als ein schwefelsaures Salz erkannt hat, dass man eine neue Probe mit Wasser auskocht und filtrirt; giebt diese Probe mit Chlorbaryum eine Trübung, so enthält der Körper Kalk. Zeigt er aber diese Reaction nicht, so kocht man eine Probe mit HCl aus, verdünnt mit Wasser und filtrirt. Giebt diese Lösung mit Chlorbaryum eine Trübung, so enthält der Körper Strontian, erfolgt aber diese Reaction nicht, so enthielt er nur Baryt. So können auch Gemenge dieser drei Salze durch successives Auskochen mit Wasser und Salzsäure erkannt und in ihnen alle drei Basen bestimmt werden.

Abtheilung II.

Sie geben mit Schwefelammonium erhitzt, selbst bei Säurezusatz keine Reaction.

Tabelle III.

(Anzuwenden wenn Tab. I. und II. keinen Aufschluss geben.)

Hauptprüfung. Bestimmung der Basen und zweier Metallsäuren AsO_3, AsO_5 .

In allen Lösungen der in Wasser und Säuren löslichen Substanzen lässt sich der wichtigste Bestandtheil, die Base, nach dieser Tabelle mit grosser Sicherheit bestimmen, eben so die Base in den unlöslichen Körpern, wenn diese nach Tab. II. c. zuvor aufgeschlossen worden sind. Zur Erleichterung des Auffindens der einzelnen Basen ist es zweckmässig, sie durch ihr Verhalten gegen gewisse Reagentien, welche wir Gruppen-Reagentien nennen wollen, in Gruppen zu rangiren. Dadurch gestaltet sich die Gesamtheit der Basen in 6, gegen Reagentien sich analog verhaltende Gruppen, deren einzelne Glieder wiederum durch andere Reagentien, welche wir Specialreagentien nennen wollen, näher bestimmt und erkannt werden können. Man bestimmt daher durch Gruppenreagentien die Gruppe, zu der der fragliche Körper gehört, und dann sucht man durch Specialreagentien die Species zu bestimmen, ganz so wie man in den beschreibenden Naturwissenschaften die Species eines Thieres, einer Pflanze oder eines Minerals in Systeme seine Stelle anweist oder aufsucht. Die Gruppenreagentien sind folgende 4 Substanzen: 1) eine Lösung von kohlen-saurem Kali; 2) Schwefelwasserstoffwasser; 3) Schwefelammonium, farblos und gelbes; 4) Aetzkalilösung. Bei ihrer Anwendung lässt man sie in der hier angedeuteten Reihenfolge auf einander folgen. Specialreagentien giebt es eine weit grössere Anzahl, deren Namen in den Tabellen selbst vorkommen. Unter ihnen steht das Aetzkali oben an, weil es sehr viele Basen aus ihren Verbindungen mit eigenthümlichen Farben und Erscheinungen fällt, sie, im Ueberschuss hinzugegeben, theils löst, theils nicht löst. Diesem Reagens zunächst steht Ammoniak und Ferrocyankalium. Man hat diese also bei der Specialreaction zunächst anzuwenden. Zwei Gruppen lassen sich noch durch Reagentien in untergeordnete Abtheilungen bringen. Diese Reagentien sind Schwefelsäure und Salzsäure; diese und derselben Probe, indem man ein Reagens nach dem andern zu einer und derselben Probe hinzugesetzt, gemacht werden, vorausgesetzt, dass man die erste Reaction, die mit kohlen-saurem Kali, auf einem Glasscherben, auf den man einige Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit giebt und diese mit einem Stäbchen, das in kohlen-saurem Kali-lösung getaucht worden, berührt, ausgeführt hat. Die Glieder der Gruppen sind in den einzelnen Columnen durch Fettschrift hervorgehoben.

I ^{te} Gruppe.	II ^{te} Gruppe.	III ^{te} Gruppe.	IV ^{te} Gruppe.	V ^{te} Gruppe.	VI ^{te} Gruppe.	
<p>Alle drei Gruppenreagentien: 1) KO, CO_2, 2) HS u. 3) $H_4NCl + HS$. geben keine Reaction;</p> <p>Es sind die Oxyde der Alkalimetalle.</p>	<p>1) Giebt einen weissen pulverförmigen oder schleimigen Niederschlag. 2) und 3) reagiren nicht.</p> <p>Oxyde der Metalle alkalischer Erden.</p>	<p>1) Farblose oder gefärbte N. od. schmutzig grün bläulicher. 2) Keine Reaction. 3) Wie No. I.</p> <p><i>Diese N. sind löslich in Kalilösung; sie sind Oxyde der Erdmetalle.</i></p>	<p>1) Farblose oder gefärbte Niederschläge. 2) Keine Reaction, wenn man der Probe ein Paar Tropfen HCl zugesetzt hat. 3) Weisse oder gefärbte N., unlöslich in Kalilösung; sie sind Schwefelverbindungen.</p> <p>Oxyde der schweren Metalle, welche bei Gegenwart verdünnter Säuren das Wasser zerlegen.</p>	<p>1) Weiss oder farbiger N. 2) In sauren und alkalischen Lösungen weisse oder farbige Niederschläge, unlöslich in verdünnten Säuren und in $H_4NS + HS$. 3) Wie 2. Oxyde schwerer Metalle, welche bei Gegenwart verdünnter Säuren das HO nicht zerlegen und mit Schwefel Sulphobasen bilden.</p>	<p>1) Weiss oder farbiger, gelber oder auch kein N. 2) Farbiger N., in sauren Lösungen; in alkalischen kein N.; der N. löst sich in $H_4NS + HS$, unlöslich in verdünnten Säuren. 3) wie 2.</p> <p>Oxyde, oder Säuren der Metalle, welche bei Gegenwart verdünnter Säuren das HO nicht zerlegen und mit Schwefel Sulphosäuren bilden.</p>	
<p>Specialreactionen.</p> <p>Hat man erkannt, dass der untersuchte Körper zur ersten Gruppe gehört, so erhitzt man die erste Probe mit Kali auf der Weingeistlampe; bemerkt man dabei den Geruch nach Ammoniak, so war die Base Ammoniak; zeigt sich kein derartiger Geruch, so kann die Base nur Kali oder Natron sein. Zur Entscheidung nimmt man eine Probe (eine möglichst concentrirte Lösung), setzt Weinsäure hinzu bis zur stark sauren Reaction und schüttelt. Erfolgt nach einiger Zeit ein weiss krystallinischer N., so ist die Base Kali. Erfolgt nichts, so ist sie Natron.</p> <p>Specialreagentien und Reactionen.</p> <p>1) Kali. a. <i>Platinchlorid</i>, giebt nach einiger Zeit einen citronengelben N. (bestes Reagens auf Kali). b. <i>Fluorkieselsäure</i>, giebt eine durchsichtig gallertartige Fällung; die gefällte Schicht bricht das Licht sehr stark. 2) Natron, eine frisch dargestellte Lösung des körnigen antimon-sauren Kali ($KO, SbO_5 + 7aq$) giebt nach einiger Zeit einen farblosen krystallinischen N. (die Probe muss neutral oder durch Kali alkalisch gemacht sein, sie darf ausser Alkalien kein anderes Metalloxyd enthalten). 3) Ammoniak. a. <i>Platinchlorid</i>, wirkt wie auf Kali (bestes Reagens). b. Verdünnte <i>Kupferoxydlösungen</i> werden dunkler blau gefärbt. c. <i>Salpetersaure Quecksilberoxydul-lösung</i>. Man erhitzt die Probe mit Kali im Proberöhrchen, welches mit einer Gasleitungs-röhre versehen ist, und leitet das Gas in die Quecksilberlösung. Ammoniak bringt in dieser eine schwarze Fällung hervor. d. <i>Salzsäure</i>. Man hält über der Röhre, aus der man Ammoniak treibt, einen mit HCl befeuchteten Glasstab. Es bilden sich dichte weisse Dämpfe. Diese Proben dienen dazu das Ammoniak nachzuweisen, wenn es in geringer Menge vorkommt und durch den Geruch nicht mehr deutlich erkannt werden kann.</p>	<p>Specialreactionen.</p> <p>Ist die Probe der zweiten Gruppe angehörig, so thut man Schwefelsäure zu einer concentrirten Lösung. Erfolgt ein N., so kann sie Baryt, Strontian oder Kalk enthalten. Man nimmt eine neue Probe und giebt sie in Gyps-lösung; erfolgt sogleich eine weisse Trübung so enthält der Körper . . . <i>Baryt</i>. Erfolgt die Trübung erst nach einiger Zeit beim Stehen oder Schütteln, so ist es . . . <i>Strontian</i>. Erfolgt nach einiger Zeit ein weiss krystallinischer N., so ist die Base <i>Kali</i>. Erfolgt nichts, so ist sie <i>Natron</i>.</p> <p>Specialreagentien und Reactionen.</p> <p>1) Baryt. a. SO_3, weisser in Säuren unlöslicher N. b. <i>Kieselflussäure</i>, krystallinischer N. c. <i>Gypslösung</i>, sofortige Fällung. 2) Strontian. a. Wie bei Baryt. b. Keine Reaction. c. Erst nach einiger Zeit ein N. d. <i>Alkohol</i> mit dem Salze gemischt und Baumwolle damit getränkt und angezündet, brennt mit purpurrother Flamme. 3) Kalk. a. Wie Baryt, nur löst sich der N. in vielem Wasser. b. Keine Reaction. c. Keine Reaction. d. Brennt mit gelbrother Flamme. 4) Magnesia. a. Keine Reaction. b. Hat man viel <i>Salmiak</i> zur Probe hinzugefügt, so giebt sie, mit Ammoniak behandelt, keinen N.; ohne Salmiak schlägt sich Magnesia nieder. c. <i>Phosphorsaures Natron</i> und Ammoniak zur Probe gethan giebt einen starken N. (diese Reaction ist nur sicher, wenn kein anderes Glied dieser Gruppe in der Probe vorkommt). d. Man drückt eine Probe des ungelösten Körpers in ein in Kohle gemachtes Grübchen, erhitzt, befeuchtet mit Kobaltlösung u. erhitzt abermals vor dem Löthrohr. Die Probe nimmt eine Fleischfarbe an.</p> <p>Zu dieser Gruppe gehören auch die phosphorsauren Salze von Baryt, Strontian, Kalk und Magnesia, welche bei der Gruppenbestimmung in ihrem Verhalten wie Glieder der vierten Gruppe erscheinen. (Man lese die Anmerkung zur vierten Gruppe.)</p>	<p>Beide Glieder werd schon durch die Gruppenbestimmung erkannt.</p> <p>Specialreagentien und Reactionen.</p> <p>1) Thonerde, farblos. a) <i>Kali</i> fällt sie u. löst sie wieder auf. b) <i>Ammoniak</i> fällt sie, ohne sie zu lösen. c) Eine Probe der festen Substanz in ein Kohlenrübchen gedrückt, mit Kobaltlösung befeuchtet und vor dem Löthrohr geblüht, nimmt eine schöne himmelblaue Farbe an. 2) Chromoxyd, schmutzig grün. a) <i>Kali</i> fällt und löst es; kocht man die Lösung, so fällt das Oxyd heraus. b) Mit Phosphorsalz vor dem Löthrohr eine dunkelgrüne Probe. c) <i>Reaction Tab. II. c. No. 13.</i></p>	<p>Specialreagentien und Reactionen.</p> <p>1) Cobaltoxydul. Lösung schön roth. a) <i>Kali</i>, violetter Niederschlag, beim Erhitzen schmutzig rosenroth. b) <i>Ammoniak</i>, wie Kali, es löst sich aber der N. mit rothbrauner Farbe. c. <i>Salpetersaures Kali</i>, mit etwas Essigsäure, giebt nach einiger Zeit einen hellgelben krystallinischen N. 2) Nickeloxydul. Hellgrüne Lösung. a. <i>Kali</i>, hellgrüner N. b. <i>Ammoniak</i>, wie Kali, doch löst sich der N. mit blauer Farbe. 3) Zinkoxyd. a. <i>Schwefelammonium</i>, einen weissen N., unlöslich in Kali (Hauptunterschied v. d. Thonerde). b. <i>Kali</i>, fällt und löst das weisse Oxyd. c. <i>Ammoniak</i>, wie Kali. d. Im Kohlenrübchen mit Kobaltsolution eine schöne hellgrüne Färbung. *) 4) Manganoxydul. a. <i>Schwefelammonium</i>, fleischrother N. (Haupt- und Gruppenreaction), löslich in Essigsäure. b. <i>Kali</i>, weisser N., der an der Luft bald braun wird (sehr charakteristisch). c. <i>Ammoniak</i>, wie Kali, bei viel Salmiak fällt Ammoniak nichts. d. Mit <i>Bleihyperoxyd</i> und NO_5 erwärmt eine blutrothe Flüssigkeit. e. <i>Reaction Tab. I. b. No. 38.</i> 5) Eisenoxydul. Salze, hell bläulich grün. a. <i>Kali</i>, anfangs weisser N., dann schmutzig grün, zuletzt gelbbraun werdend (sehr charakteristisch). b. <i>Ammoniak</i>, wie Kali. Gegenwart von Salmiak verhindert die Fällung. c. <i>Ferrocyankalium</i>, hellblauer N. d. <i>Ferricyankalium</i>, indigoblauer N. e. <i>Goldlösung</i>, Grüne Färbung und Goldniederschlag. 6) Eisenoxyd. Gelbbraune oder farblose Salze. Dieses Oxyd bildet den Uebergang der IVten zur Vten Gruppe, da es auch aus sauren Lösungen wie die Glieder dieser Gruppe von HS gefällt wird. Der N. ist weiss, wie der aus Zinksalzen, jedoch nichts anderes als Schwefel, und unterscheidet sich von dem Schwefelzink, dass er mit <i>Kali</i> schwarz wird. a. <i>Kali</i>, giebt einen gelbbraunen N. b. <i>Ammoniak</i>, wie Kali. c. <i>Ferrocyankalium</i>, indigoblauer N. d. <i>Ferricyankalium</i>, braune Färbung ohne N. e. <i>Rhodankalium</i>, blutrothe Färbung. f. <i>Gerbsäure</i>, schwarze Fällung (Tinte).</p> <p>*) Nicht allein Eisenoxyd kann bei Reactionen mit HIS eine dem Zink ähnliche Reaction geben und dadurch Irrthümer veranlassen, da ganz neutrale Zinklösungen von HS ebenfalls partiell gefällt werden, sondern auch die Lösungen der <i>phosphorsauren Salze</i>, der Basen zweiter Gruppe geben, mit Schwefelammonium behandelt, die Zinkreaction, namentlich weisse N.; aber diese sind nicht ZnS, sondern die gefällten phosphorsauren Salze. Sie lassen sich leicht von dem ZnS dadurch unterscheiden, dass sie in Essigsäure löslich sind, und dadurch, dass wenn man eine Probe dieser Salze in NO_5 löst, ein wenig Molybdänsaures Ammoniak hinzufügt und dann erwärmt, ein citronengelber N. entsteht. Es gehören also solche Salze, ihren Basen nach, zur IVten Gruppe. Sind sie Magnesia-salze, so giebt SO_3 in ihren Lösungen keinen N., wohl aber erfolgende Niederschläge, wenn sie Baryt, Kalk und Strontiansalze sind. Will man diese 3 letzteren von einander unterscheiden, so muss die PO_5 dadurch weggeschafft werden, dass man die Lösungen mit Eisenchlorid und Essigsäurem Natron kocht und filtrirt. In der filtrirten Lösung können dann die Basen auf die oben angeführte Weise erkannt werden.</p> <p>Es giebt auch eine dritte dem Zink ähnliche Reaction, die zu Täuschungen Veranlassung geben kann, nämlich die Reaction des gelben Schwefelammoniums auf saure Flüssigkeiten, wobei Schwefel als weisser N. herausfällt. Die Täuschung kann vermieden werden, wenn man Kali in gehöriger Menge hinzufügt, welches den Schwefel löst, oder man erhitzt mit starker HCl und er löst sich nicht. Eine Verwechslung mit Thonerde-Reaction ist nicht möglich, da diese stets gallertartig und durchscheinend niederfällt.</p>	<p>Hat man die Gruppe erkannt, so nehme man sogleich Salzsäure, um diese Gruppe in 2 Abtheilungen zu bringen (concentrirte Lösungen der Probe).</p> <p>Specialreagentien und Reactionen.</p> <p>1) Silberoxyd. a. Der N., durch HCl entstanden, ist in Säuren unlöslich, in Ammoniak löslich. 2) Bleioxyd. a. Der N. ist in Ammoniak unlöslich, verändert die Farbe dabei nicht. b. Eine Probe giebt mit SO_3 einen unlöslichen N. c. Sie löst sich in <i>Aetzkali</i>. d. Giebt auf Kohle mit Natron ein Bleikorn. 3) Quecksilberoxydul. a. Der N. färbt sich mit Ammoniak schwarz. b. Ist flüchtig. c. <i>Die Quecksilberoxydulsalze zerfallen mit viel Wasser in basische unlösliche.</i> 4) Quecksilberoxyd. a. HS giebt anfangs einen orangefarbenen N., welcher später weiss wird. Eine hinreichende Quantität des Reagens giebt endlich einen schwarzen N. b. <i>Kali</i> einen citronengelben N. c. <i>Ammoniak</i> einen weissen. d. Ist flüchtig. 5) Kupferoxyd. Die Salze sind blau oder grün. a. <i>Kali</i>, giebt einen himmelblauen N., welcher beim Erhitzen schwarzbraun wird. b. <i>Ammoniak</i>, wie Kali, doch löst sich das Oxyd im Ueberschuss des Reagens mit tief blauer Farbe. c. <i>Ferrocyankalium</i>, tief kirschrothbrauner N. d. Der durch HS in Kupferoxydlösungen entstehende N. von CuS, wenn man ihn auf ein Filtrum sammelt und auswäscht, löst sich beim Erhitzen in concentrirter Cyankalilösung. 6) Wismuthoxyd. a. <i>Kali</i> giebt einen weissen N., welcher beim Erhitzen gelblich wird und im Reagens nicht löslich ist (Unterschied von Bleioxyd). b. Die farblosen Salze lösen sich in wenigem sauren Wasser; mit viel Wasser geben sie unter Zersetzung einen weissen N. (Haupteigenschaft). c. <i>Reaction Tab. I. b. No. 44.</i> 7) Cadmiumoxyd. a. HS giebt einen citronengelben N. sehr charakteristisch (Hauptreaction), ist unlöslich in <i>Cyankalium</i>. b. <i>Kali</i>, fällt es weiss, löst es nicht. c. <i>Ammoniak</i>, löst es.</p>	<p>Die Glieder dieser Gruppe sind an der Farbe ihrer Schwefelverbindungen zu erkennen.</p> <p>Specialreagentien und Reactionen.</p> <p>1) Zinnoxydul. a. HIS giebt c. kaffeebraun. Schwefelzinn b. <i>Kali</i>, einen weissen, im Reagens lösl. N. c. <i>Kohlen-saures Kali</i>, einen weissen N., der beim Erhitzen schwarz wird. d. <i>Ammoniak</i>, einen weissen unlöslichen N. e. <i>Quecksilberchlorid</i>, erst weissen, dann grauen N. von Quecksilber. f. <i>Goldlösung</i>, braun purpurfarbener N. (Cassius-Purpur). g. Die Zinnoxydulsalze zerfallen mit viel Wasser in basische unlösliche. 2) Zinnoxyd. a. HIS wirkt nur sehr träge ein, besser beim Erhitzen; der N. ist fast weiss, ins gelbliche spielend. b. <i>Kali</i> und <i>Ammoniak</i>, fällen und lösen das Oxyd auf. c. <i>Salze</i>, wie NaO, SO_3, H_4NO, NO_5, fällen das Oxyd aus der Lösung, besonders beim Erhitzen. 3) Antimonoxyd. a. HIS bildet einen orangefarbenen, in Ammoniak schwer löslichen, in concentrirter HCl leicht löslichen N. b. <i>Kali</i>, fällt das Oxyd weiss u. löst es. c. <i>Ammoniak</i>; löst es nicht. d. Die <i>Antimon-salze</i>, verhalten sich wie die <i>Wismuth-salze</i>; sie zerfallen mit viel Wasser in basisch unlösliche (geben weisse Niederschläge). e. Eine Auflösung von Antimonoxyd in $Kali$ giebt mit $ArgO, NO_5$ lös. erhitzt einen schwarzgrauen Niederschlag, der mit Ammoniak behandelt schwarz wird. — Unterschied von <i>Antimon-säure</i>, welche dadurch erkannt werden kann, dass man sie mit <i>Jodkalium</i> und <i>Salzsäure</i> kocht, wobei eine braune Lösung entsteht. 4) Arsenige Säure und Arsen-säure. a. HS fällt die erste leicht, die andere schwer; der N. von AsO_3 ist hell citronengelb, löst sich ungemein leicht in Ammoniak, ist fast unlöslich in concentrirter Salzsäure. Der N. von AsO_5 ist heller, verhält sich jedoch sonst wie jener. b. <i>Schwefelarsen</i>, in <i>Kali</i> gelöst und mit schwefeliger Säure in Ueberschuss behandelt, scheidet sich nicht aus, sondern bleibt als arsenige Säure in der Flüssigkeit gelöst. <i>Schwefelzinn</i> und <i>Schwefelantimon</i> werden von dieser Säure unzersetzt aus ihrer Kalilösung gefällt. Ausgezeichnetes Trennungsmittel des Arsens (Bunsen). 5) Goldchlorid. a. HIS, sogleich einen schwarzbraunen N. b. <i>Zinnchlorür</i>, giebt den Cassius-Purpur. c. <i>Schwefelsaures Eisenoxydul</i>, fällt das Gold metallisch; die Flüssigkeit färbt sich dunkelgrün. 6) Platinchlorid. a. HIS wirkt erst beim Erhitzen; der N. ist schwarzbraun. b. <i>Chlorkalium</i> und <i>Chlorammonium</i>, geben citronengelbe krystallinische N., löslich zu farblosen Flüssigkeiten in <i>Kali</i> und <i>Ammoniak</i>. c. <i>Jodkalium</i>, färbt eine verdünnte Platinlösung schön purpurfarben. d. <i>Schwefelsaures Eisenoxydul</i>, reducirt das Platin beim Kochen. e. <i>Ameisensaures Natron</i>, bewirkt sehr schnell Reduction.</p>	<p style="text-align: center;">Bemerkungen.</p> <p>1) Bei der ersten Reaction mit kohlen-saurem Kali ist es auf alle Fälle besser, diese nicht auf einer Glasplatte, sondern in Reactionsröhren zu machen, um die Probe sogleich erhitzen zu können, gleichviel ob sie einen N. giebt oder nicht. Man hat den Vortheil sich von der Gegenwart oder von der Abwesenheit des Ammoniaks sogleich von vorn herein zu überzeugen, was nicht allein für die Bestimmung der Glieder erster Gruppe, sondern auch bei Untersuchung von mehr complicirten Verbindungen von Vortheil ist. Also allgemeine Regel: Man versäume nie bei der ersten Reaction mit kohlen-saurem Kali bis zum Sieden zu erhitzen und die Flüssigkeit auf ihren Geruch zu untersuchen. 2) Schon bei der Bestimmung der Gruppen kann man einzelne Glieder derselben durch die Farbe, mit welcher sie von Reag. 2 oder 3 gefällt werden, erkennen, was die Analyse bedeutend erleichtert; namentlich werden beide Glieder der IIIten Gruppe, <i>Thonerde</i> und <i>Chromoxyd</i>, sogleich erkannt; ersteres fällt als farblose durchscheinende Gallerte, letzteres als schmutzig grau grünlige Substanz nieder; ferner aus der IVten Gruppe das <i>Zinkoxyd</i> und das <i>Manganoxydul</i>, von welchen das erste mit weisser, das andere mit Fleischfarbe gefällt wird. Aus der Vten Gruppe werden <i>Cadmium</i> und <i>Quecksilberoxyd</i> leicht erkannt, ersteres giebt ein citronengelbes, das andere anfangs ein braungelbes, weiss werdendes, und endlich bei einem Ueberschuss des Reagens ein schwarzes Sulphuret. Was die Glieder der Viten Gruppe anlangt, so können sie nach der Farbe der Niederschläge und an den Erscheinungen bei der Fällung erkannt werden. <i>Zinnoxydul</i> wird kaffeebraun gefällt. <i>Zinnoxyd</i> wird nur sehr langsam gefällt und giebt einen sehr hellgelben N. von nicht feurigem Farbentone; <i>Antimonoxyd</i> einen feurig orangefarbenen, sehr schwer löslich in verdünntem H_3N. <i>Arsenige Säure</i>, einen aus saurer Lösung sogleich entstehenden feurig citronengelben N., welcher sich ungemein leicht in Ammoniak löst. <i>Arsen-säure</i> wird anfangs gar nicht gefällt, sondern erst beim Erhitzen, bei grossem Ueberschuss des Reagens. Der N. ist bedeutend heller, als der der arsenigen Säure. <i>Goldoxyd</i> wird sogleich schwarzbraun gefällt. <i>Platinoxyd</i> oder <i>Platinchlorid</i> wird in der Kälte gar nicht gefällt, sondern erst nach längerer Zeit beim Erhitzen, mit schwarzbrauner Farbe. Endlich könnte noch das <i>Eisenoxyd</i> diesen beigezählt werden, da es durch Reag. 2 einen weissen N. von Schwefel giebt, der durch Aetzkali schwarz wird. 3) Es können ferner bei der Gruppenbestimmung durch das Reagens 1 folgende Oxyde erkannt werden: Aus der IVten Gruppe <i>Eisenoxydul</i> durch den anfangs weissen, schnell schmutzig dunkelgrün und endlich gelbbraun werdenden N., <i>Eisenoxyd</i> durch den gelbbraunen N., <i>Nickeloxyd</i> sehr hellgrün, <i>Kobaltoxyd</i> fleischfarben. Aus der Vten Gruppe das <i>Kupferoxyd</i> mit blaugrünlischer, das <i>Quecksilberoxyd</i> mit braunrother Farbe. Das <i>Quecksilberoxydul</i> mit schmutzig gelber Farbe; der N. wird beim Kochen schwarz. Man sieht hieraus, dass man mit gehöriger Aufmerksamkeit sogleich bei der Gruppenbestimmung die meisten Glieder dieser Gruppe erkennen kann, es bleiben nur die Glieder der ersten beiden Gruppen und einige Glieder der Vten Gruppe auf diese Weise als nicht bestimmbar übrig. Nachdem bei der Gruppenbestimmung die meisten Basen erkannt worden, müssen sie noch zur grösseren Sicherheit mit den Specialreagentien genauer geprüft werden. 4) Da <i>Kali</i>, <i>Ammoniak</i> und <i>Ferrocyankalium</i> als die wichtigsten Specialreagentien bezeichnet worden, so mögen ihre Reactionen auf die Lösungen der Basen, welche charakteristisch sind, hier ihren Platz finden. Im Allgemeinen fällt <i>Kali</i> die Basen aller 5 letzten Gruppen, einige mit charakteristischer Färbung, ähnlich der durch kohlen-saures Kali erzeugten Niederschläge, welche oben angegeben worden. Unterschiede bilden: das <i>Quecksilberoxyd</i>, das von <i>Kali</i> hellgelb, von dem anderen Reagens rothbraun gefällt wird, das <i>Kobaltoxyd</i>, das von <i>Kali</i> blauviolett, von KO, CO_2 fleischfarben, <i>Quecksilberoxydul</i> von KO schwarz, von KO, CO_2 schmutzig gelb, das <i>Silberoxyd</i> von KO hellbraun, von KO, CO_2 weiss gefällt wird. Die noch übrigen Oxyde werden weiss gefällt. Von nicht minderer Wichtigkeit ist die Eigenschaft des <i>Kali</i>, mehrere von ihm gefällte Metalloxyde lösen zu können, wenn man einen Ueberschuss desselben anwendet. In <i>Kali</i>, nicht aber in <i>Ammoniak</i> lösliche Metalloxyde sind folgende: <i>Thonerde</i>, <i>Chromoxyd</i>, <i>Antimonoxyd</i>, <i>Bleioxyd</i> (sehr wichtig, um das ähnliche Wismuthoxyd von Bleioxyd zu unterscheiden), <i>Zinnoxydul</i>, <i>Goldoxyd</i>. In <i>Goldlösung</i> erzeugt <i>Kali</i> keinen N., in Platinlösung erfolgt zwar ein hellgelber N., dieser ist aber nicht Oxyd, sondern das Doppelsalz, das sich im Ueberschuss von <i>Kali</i> vollkommen löst; folglich sind die Oxyde beider Metalle in KO löslich. In <i>Kali</i> und <i>Ammoniak</i> zugleich lösen sich: <i>Zinkoxyd</i> und <i>Zinnoxyd</i>, <i>Platinoxyd</i>. In <i>Ammoniak</i> allein, nicht aber in <i>Kali</i> lösen sich <i>Cobaltoxydul</i> und <i>Nickeloxydul</i>, <i>Cadmiumoxydul</i>, <i>Silberoxydul</i>, <i>Kupferoxydul</i>, <i>Kupferoxyd</i>, letzteres mit tiefblauer Farbe und <i>Kupferoxydul</i> als farblose Flüssigkeit, welche aber sehr schnell blau wird. Im Uebrigen fällt das <i>Ammoniak</i> die Metalloxyde mit denselben Farben wie das <i>Kali</i>, eine Ausnahme machen nur die <i>Quecksilberoxydsalze</i>, welche nicht wie vom <i>Kali</i> gelb, sondern weiss gefällt werden. Die Fällung mancher Basen durch <i>Ammoniak</i> und <i>Kali</i> wird zum Theil ganz, zum Theil partiell verhindert 1) Bei Gegenwart von viel Ammoniaksalzen, namentlich <i>Chlorammonium</i>, werden nicht gefällt <i>Magnesia</i>, <i>Eisenoxydul</i>, <i>Manganoxydul</i>. 2) Bei Gegenwart gewisser organischer Stoffe, wie Weinsäure, Zucker u. a. Dahin gehören <i>Eisenoxyd</i>, <i>Kupferoxyd</i>, <i>Chromoxyd</i>, <i>Thonerde</i>.</p>

Tabelle IV.

Bestimmung der Säuren.

Das *Ferrocyanalkium* (Blutlaugensalz) fällt folgende Metalloxyde mit charakteristischer Färbung:

- 1) *Eisenoxydul*, hell himmelblau,
- 2) *Eisenoxyd*, dunkel indigoblau.
- 3) *Kupferoxyd*, tief kirschrothbraun,
- 4) *Nickeloxydul*, grünlich weiss,
- 5) *Cobaltoxydul*, grünlich, später grau werdend

Die übrigen Metalloxyde werden grösstentheils weiss gefällt, das Quecksilberoxyd wird ebenfalls weiss gefällt, nimmt aber später eine blaue Farbe an. Chrom, Platin und Gold werden nicht gefällt.

5) Zur ersten Gruppe. Wenn kohlenwasserstoffsaures Kali zu einer Lösung hinzugeht und kein N. erfolgt, so ist entweder gar kein Metalloxyd in dem geprüften Körper, oder im Fall es ein Salz (aus Oxyd und Säure bestehend) ist, so kann das Oxyd nur zur ersten Gruppe gehören, gleichviel ob die Lösung gefärbt oder farblos ist. Mangel an Entstehung eines Niederschlages zeigt für alle Fälle bei Salzen die Gegenwart der Basen erster Gruppe an. Man könnte damit befriedigt sein, wenn nicht einige Metallsäuren, wie Arsenige Säure und Arseniksäure, in unserer Tabelle unter den Basen mit aufgenommen wären. Die Möglichkeit des Vorkommens solcher Säuren bei unseren zur Untersuchung kommenden Körpern hat es notwendig gemacht, bei Bestimmung der ersten Gruppe nicht nur das kohlenwasserstoffsaure Kali als Hauptreagens, sondern auch Schwefelhydrogen anzuwenden. *Giebt Kali keine, H₂S aber eine Reaction, so rührt diese nicht von Basen, sondern von Säuren, namentlich von Metallsäuren her, die theils gebunden an Basen erster Gruppe, theils frei in Wasser gelöst vorkommen; daher schliesst man die erste Gruppe bei dieser Reaction aus und kommt später auf die sechste Gruppe, obgleich in einem solchen Falle Basen der ersten Gruppe in der untersuchten Probe vorkommen können. Um sich von der Gegenwart oder dem Mangel der Glieder erster Gruppe zu überzeugen, dampft man einige Tropfen der vom Schwefelmetall abfiltrirten Flüssigkeit auf einem blanken reinen Platinblech bis zur Trockene ab. Bleibt ein sichtbarer Rest zurück, der beim Glühen nicht verschwindet, so ist mindestens ein Glied der ersten Gruppe Kali oder Natron vorhanden. Im entgegengesetzten Falle mangelt die Glieder erster Gruppe. — In der Praxis ist, mit Ausnahme der Arsenigen Säure, das Vorkommen anderer Säuren sehr selten. Zur näheren Erläuterung mögen hier die gewöhnlichsten Metallsäuren und ihre Salze in Allgemeinem charakterisirt werden.*

- | | | |
|---|--|--|
| <p>1) Farblose Metallsäuren oder ihre Salze.</p> <p>2) Gefärbte Metallsäuren.</p> | <p>Arsenige Säure und ihre Salze.
Arseniksäure und ihre Salze der Alkalien.
Molybdaensaures Ammoniak.
Antimonsaures Kali.
Zinnsaures Kali</p> <p><i>Neutrales chromsaures Kali</i>, hellgelb.
<i>Saures chromsaures Kali</i>, orangefarben.
<i>Chromsäure</i>, tief roth in fester Form, gelöst gelbbraun.
Mangansaures Kali, dunkelgrün.
Uebermangansaures Kali, dunkel kirschroth.</p> | <p>Alle geben mit kohlenwasserstoffsaurem Kali keinen N.</p> |
|---|--|--|

Arsensäure und ihre Salze werden nach Tab. III. Gruppe VI. erkannt.

Molybdaensaures Ammoniak giebt gefärbt Ammoniak und hinterlässt einen weissen oder gelblichen Körper, welcher schwer löslich in Säuren, leichtlöslich in Kali ist. Mit NO₅ übergossen und etwas Phosphorsäure hinzugegeben, färbt sich das Salz sogleich gelb. Uebergiesst man Molybdaensaures Ammoniak mit Salzsäure und stellt eine Zinkstange hinein, so wird die Flüssigkeit schön blau, später braun.

Neutrales und saures Chromsaures Kali. Werden sie mit HCl und Alkohol gekocht, wobei sich die Lösung dunkelgrün färbt, indem die Säure zu Oxyd reducirt und zu Chromchlorid wird, so giebt Ammoniak einen schmutzig graugrünligen N. von Chromoxydhydrat. Werden die chromsauren Salze mit viel HS behandelt, so fällt das Chrom als grünes Oxydhydrat mit Schwefel gemischt heraus.

Mangansaure und Uebermangansaure Salze werden durch HS sogleich entfärbt und alles Metall fällt als Oxydsulphuret heraus.

Antimon und Zinnsäure und ihre Salze erkennt man nach Tab. III. Gruppe VI. u. Tab. II. c. No. 6 und 7.

Will man nun wissen, ob man es mit reinen Metallsäuren oder ihren Salzen zu thun hat, so untersucht man die Flüssigkeit aus der die Metallsäuren

durch Reduction gefällt worden, verdampft diese zur Trockene und glüht den Rest. Verflüchtigt er sich vollkommen, so war der untersuchte Körper eine reine Metallsäure, bleibt ein Rest, so kann dieser nur Kali oder Natron sein und nach Tab. III. erste Gruppe bestimmt werden. Die Ammoniakhaltigen Metallsäuren geben mit Kali oder für sich erhitzt Ammoniak.

6) Verhalten der Schwefelmetalle.

a. Die *Schwefelverbindungen der Metalle der Alkalien* sind löslich in Wasser und Weingeist, reagiren alkalisch, sind Sulphobasen und haben grosse Neigung sich mit HS zu Sulphhydraten zu verbinden. Die Salze der Alkalien werden durch HS nicht verändert. Die reinen Alkalien verbinden sich mit HS zu löslichen Sulphhydraten; aus MetO und 2HS wird MetS,HS + H₂O. *Erste Gruppe.*

b. Die *Schwefelverbindungen der Metalle der alkalischen Erden* verhalten sich im Allgemeinen wie die der Alkalimetalle, zerlegen sich schon mit Wasser in Oxyd und Sulphhydrat. 2MetS + H₂O geben MetO + MetS,HS. HS wirkt nicht auf die Salze der alkalischen Erden; mit ihren Oxyden bildet es Sulphhydrate. Sie sind ebenfalls Schwefelbasen. *Zweite Gruppe.*

c. Die *Schwefelverbindungen der Metalle der Erden* sind sehr schwer darzustellen, sie zerlegen sich mit Wasser in Oxyde und HS. Ihre Oxyde werden aus sauren Lösungen durch HS nicht gefällt. *Dritte Gruppe.*

d. Die *Schwefelverbindungen der schweren Metalle*, deren Metalle bei Gegenwart schwacher Säuren das Wasser zerlegen und auf Kosten des Wassers unter Entwicklung von Wasserstoff sich oxydiren. Sie sind alle unter Entwicklung von HS in Säuren löslich, und ihre Oxyde werden daher aus sauren Lösungen durch HS nicht gefällt. Sie sind in Wasser unlösliche Schwefelbasen. *Vierte Gruppe.*

e. *Schwefelverbindungen, deren Metalle das Wasser bei Gegenwart verdünnter Säuren nicht zerlegen*, sind in solchen Säuren unlöslich und die in Säuren gelösten Oxyde derselben werden aus sauren Lösungen gefällt. Sie sind unlösliche Schwefelbasen, sie lösen sich nicht in löslichen Schwefelbasen der Metalle der Alkalien. *Fünfte Gruppe.*

f. *Schwefelverbindungen schwerer Metalle*, die wie die vorhergehenden das Wasser nicht zerlegen, welche aber mit Schwefel in Wasser unlösliche Sulphosäuren bilden, welche mit löslichen Sulphobasen Salze bilden können, die in Wasser löslich sind. Sie werden daher aus ihren Auflösungen durch HS gefällt und der N. löst sich in der Sulphobase, Schwefelammonium. *Sechste Gruppe.*

Diese Zusammenstellung erklärt die Wirkungsweise des Schwefelhydrogens auf die verschiedenen Gruppen der Metalloxyde.

Das *Schwefelammonium* wirkt im Allgemeinen dem Schwefelhydrogen analog und die Niederschläge, die es in den Lösungen der schweren Metalle hervorbringt, sind ebenfalls Schwefelmetalle. Da es aber Ammonium enthält, so schlägt es, da dieses Ammonium Säuren zu sättigen vermag, auch aus sauren Lösungen die durch HS nicht fällbaren Metalle der vierten Gruppe nieder, ganz ähnlich der Fällung, welche erfolgt, wenn man eine Lösung dieser Metalle mit HS sättigt und dann Ammoniak oder eine andere lösliche Base hinzusetzt.

Die Metalle der dritten Gruppe werden von Schwefelammonium unter Entwicklung von HS gefällt, aber die Niederschläge sind nicht Schwefelverbindungen, sondern Oxyde, weil sich auf diese Weise bei Gegenwart von Wasser keine Schwefelverbindungen bilden können, und weil diese dadurch in Oxyde und Schwefelhydrogen zerlegt werden. Das Oxyd wird durch das Ammon des Reagens wie gewöhnlich durch Ammoniak gefällt, weil das Reagens dabei in 2Aq. HS und Ammoniak zerfällt.

Auf einige Metalllös. wirkt das Schwefelammonium auf eigenthümliche Weise ein, namentlich auf Quecksilberoxydlösungen, z. B. Quecksilberchlorid. Der dabei erscheinende N. ist anfangs weiss und besteht aus 2HgS + HgCl, Hg, H₂N.

Auf Lösungen der Platinmetalle einwirkend, bildet es Niederschläge, welche saure Sulphosäure sind, bestehend aus viel Metallsulphid und wenig Schwefelammonium, welches letztere nicht ausgewaschen werden kann.

Endlich löst das Schwefelammonium die Schwefelmetalle, die Sulphide der electronegativen Metalle zu löslichen Sulphosalzen, was besonders für die sechste Gruppe charakteristisch ist.

Nachdem man nach Tab. III. die Base in einem untersuchten Körper bestimmt hat, geht man zur Bestimmung des andern Bestandtheils, der Säure, des Haloides oder des Schwefels über. Auch hier ist es nützlich, die Gesamtheit der am häufigsten vorkommenden Säuren durch *Gruppenreagentien* zu gruppiren, um die einzelnen Glieder derselben um so leichter auffinden und bestimmen zu können. Man wendet gewöhnlich nur zwei solcher Reagentien an: 1) *Salpetersauren Baryt*, 2) *Salpetersaures Silberoxyd*. Nach ihrem analogen Verhalten lassen sich diese Säuren und Haloides in drei Gruppen zusammenstellen.

I ^{te} Gruppe.	II ^{te} Gruppe.	III ^{te} Gruppe.	Bemerkungen.
<p>1) BaO, NO₅ geben keine Reaction.</p> <p>2) AgO, NO₅ action.</p>	<p>1) BaO, NO₅ giebt keinen N.</p> <p>2) AgO, NO₅ giebt in mit NO₅ saurer gemachten Lösungen einen N.</p>	<p>1) Giebt in neutralen Lösungen einen N. (Die Säuren müssen also vorher mit Alkalien neutralisirt werden.)</p> <p>2) Giebt in mit NO₅ angesäuerten Lösungen keinen N.</p>	
<p>Dazu gehören <i>Salpetersäure</i> und <i>Chlorsäure</i>.</p> <p>1) Specialreactionen und Reagentien.</p> <p>1) Salpetersäure, NO₅ und ihre Salze.</p> <p>a. Diese, mit <i>Cyanalkium</i> gemischt und erhitzt, verpuffen sehr stark.</p> <p>b. Mit SO₃ behandelt und mit ein Paar Tropfen blauer <i>Indigolösung</i> vermischt, erfolgt entweder sofort, oder beim Erhitzen, Entfärbung des Indigos. (I.)</p> <p>c. Uebergiesst man das gelöste Salz mit concentrirter SO₃ in einem Proberöhrchen und thut einige <i>Kupferspäne</i> hinzu, so erfolgt bald die Entwicklung von NO₂, welches mit d. Luft im Gläschen orangefarbene, sehr leicht bemerkbare Dämpfe bildet.</p> <p>d. Man löst das Salz in Wasser, thut concentrirte SO₃ in bedeutender Quantität hinzu u. lässt erkalten, giesst in das Proberöhrchen vorsichtig eine Lösung <i>schwefelsauren Eisenoxyduls</i> der Art hinzu, dass sich beide Flüssigkeiten nicht mischen. An der Grenze, wo sie sich berühren, wird die unt. Schicht des Eisensalzes dunkelbraun gefärbt, durch die Einwirkung des dabei entstehenden NO₂ auf die Oxydlösung, und d. sind die sichersten Reactionen auf NO₅.</p> <p>e. Löst man etwas <i>Brycinin</i> concentrirt, SO₃ und thut eine Lösung hinzu, die freie NO₅ oder ein salpetersaures Salz enthält, so erfolgt eine prächtig rothe Färbung (eine höchst empfindliche React.).</p> <p>2) Chlorsäure, ClO₅ und ihre Salze.</p> <p>Nach a. u. b. geprüft, verhält s. die Chlorsäure wie NO₅.</p> <p>c. <i>Salzsäure</i>, zu chlorsauren Salzen gethan, entwickelt ein <i>grünlich gelbes Gas</i> (2ClO₅, ClO₃) von chlorähnlichem Geruch.</p> <p>d. Wird zu <i>concentrirter SO₃</i> in einem Proberöhrchen sehr wenig vom chlorsauren Salz gethan, so entwickelt sich ein grünliches Gas (ClO₅, ClO₃), das sehr erstickend riecht, und die Säure wird gelb.</p> <p>e. Die chlorsauren Salze reagiren nicht auf AgO, NO₅. Hat man sie aber gefärbt u. dann gelöst, so bringen sie mit diesem Reagens starke Reaction. auf Chlor hervor.</p>	<p>HCl, HJ, HBr, HCl, Chlor, Brom, Jod u. <i>Cyanmetalle</i>, HS u. <i>Schwefelmetalle</i>.</p> <p>Specialreactionen u. Reagent.</p> <p>1) Cl, HCl u. Chlormetalle.</p> <p>Freies Chlor entfärbt Indigolösung.</p> <p>a. Geben mit dem Gruppenreagens einen weissen käsigem N., welcher unlöslich in NO₅, löslich in Ammoniak ist und sich am Lichte schwarz.</p> <p>b. <i>Chlorwasser</i> färbt die Lösungen der Chlormetalle nicht.</p> <p>c. <i>Chromsaures Kali</i>, SO₃, und das Chlormetall werden in einem Reätröhrchen mit einer Vorlage erhitzt; in diese geht eine gelbbraune Flüssigkeit in braunrothen Dämpfen (<i>Chromsaur. Chromchlorid</i>) über, die in Wasser löslich ist u. mit Ammoniak eine gelbe Lösung giebt.</p> <p>2) HBr u. Brommetalle.</p> <p>a. Verhalten sich gegen AgO, NO₅ wie Chlor, nur ist der N. etwas gelblich u. löst sich etw. schwer in Ammoniak.</p> <p>b. <i>Chlorwasser</i>. Es werden dadurch d. Lösungen gelb oder bräunlich gefärbt, und wenn man sie mit etwas Aether schüttelt, so nimmt dieser das Färbende (das Brom) auf. (Bei diesem Versuche muss man nur wenig Chlorwasser anwenden. Schütteln der Flüssigkeit mit Chloroform ist noch vorzuz. als mit Aether.)</p> <p>c. <i>Chromsaures Kali</i>, SO₃, u. Brommetall wie beim Chlor behandelt, geben ebenfalls braune Dämpfe u. eine braune Flüssigkeit; diese aber sind Brom und geben mit Ammoniak eine farblose Flüssigkeit.</p> <p>d. <i>Salpetersaures Palladiumoxydul</i> fällt die Lösungen von Brommetallen mit brauner Farbe, <i>Palladiumchlorür</i> wirkt nicht auf sie ein.</p> <p>3) HJ, und Jodmetalle.</p> <p>a. Das Gruppenreagens giebt einen gelben N., der in H₃N fast unlöslich ist und dabei weiss wird.</p> <p>b. <i>Chlorwasser</i> giebt bei wenig Jod eine braune Färbung; bei viel Jod fällt dieses als schwarzgrauer Körper heraus.</p> <p>c. Wird Jodverbindungen mit MnO₂ und SO₃ erhitzt, so entwickeln sich violette Dämpfe von Jod.</p> <p>d. Man versetze die Lösung mit verdünnter SO₃ und setze ein Paar Tropfen Lösung von KO, NO₃ hinzu. Einen Theil der Lösung schüttle man mit etwas Chloroform; dieser färbt sich prachtvoll tief rosenroth; dem anderen Theile thue man Stärkekleister hinzu; sogleich erfolgt eine tief indigoblaue Färbung.</p> <p>e. <i>Palladiumchlorür</i> giebt in sehr verdünnten Auflösungen eine braunschwarze Färb. od. ein. solch. N.</p> <p>4) HCy und Cyanmetalle.</p> <p>a. AgO, NO₅ reagirt wie auf Chlor und der N. ist auch in H₃N leicht löslich. Dieser N. unterscheidet sich aber von dem des Chlor dadurch, dass er sich am Lichte nicht schwärzt und wenn er gesammelt und erhitzt wird, beim Schmelzen schwarz wird und endlich reines Silber zurücklässt.</p> <p>b. Erwärmt man Blausäure oder ein Cyanmetall mit Zusatz von Schwefelammonium so lange, bis die Salzmasse farblos geworden ist, so giebt diese mit Eisenoxydsalzen die Reaction des <i>Rhodans</i>, eine blutrothe Färbung, die v. PO₅ aufgehob. wird.</p> <p>c. Erhitzt man HCy oder Cyanmetalle mit Kali und HgO, so löst sich das Oxyd auf.</p> <p>d. Setzt man zu Blausäure ein Gemenge von Eisenoxydul und Oxydsalz, dann Kali u. nach einig. Zeit Salzsäure, so bildet s. <i>Berlinerblau</i>.</p> <p>5) HS und lösliche Schwefelmetalle, geben mit dem Gruppenreagens schwarze N. Die Schwefelmetalle entwickeln mit Säuren HS und lassen dabei Schwefel (Lac sulphuris) fallen.</p>	<p>SO₃, PO₅, BO₃, HFl, SiO₃, CO₂, AsO₃, AsO₅, CrO₃.</p> <p>Specialreactionen u. Reagentien.</p> <p>1) Schwefelsäure und ihre Salze.</p> <p>Wird ganz sicher durchs Gruppenreagens angezeigt, wenn nur der N. unlöslich in Säuren ist und wenn man mit Wasser gehörig verdünnt hat. (Tauschung kann nur vorkommen, wenn die Probe viel freie Säure enthält, wo das Reagens selbst herausfällt; Verdünnen mit Wasser hebt die Tauschung.)</p> <p>Ein zweites Reagens für SO₃ ist essigsäures <i>Bleioxyd</i>. Es bildet sich ebenfalls ein weisser N., dieser löst sich aber in concentrirter heisser HCl vollständig.</p> <p>2) Phosphorsäure u. ihre Salze.</p> <p>a. <i>Phosphorsaure Magnesia</i>, giebt in concentrirten Lösungen einen weissen N., in sehr verdünnten nicht, besonders nicht, wenn man Salmiak hinzugegeben hat. Fügt man hierauf H₃N hinzu, so erfolgt ein weisser N. (2MgO, H₄NO, PO₅ + 12Aq.), fast unlöslich in ammoniakalischem Wasser, leicht löslich in Säuren, selbst in A.</p> <p>b. <i>Salpetersaures Silberoxyd</i>, einen citrongelben N. (3AgO, PO₅), leicht löslich in Säuren und H₃N.</p> <p>c. <i>Neutrales Eisenchlorid</i>, giebt einen weissen schleimigen N. (Fe₂O₃, PO₅), unlöslich in A. Selbst in sauren Lösungen erfolgt dieser N., wenn man eine gehörige Menge essigsäures Natron hinzusetzt und hierauf einige Tropfen Fe₂Cl₃.</p> <p>d. <i>Molybdaensaures Ammoniak</i>. Wird dieses in NO₅ gelöst und erhitzt u. dann das phosphors. Salz nur in gering. Menge hinzugegeben, so erfolgt sogleich ein citrongelber N. (Es können Täuschungen nur mit der selten vorkommenden Arseniksäure statt haben, welche mit a, c u. d. dieselben Reactionen giebt, mit b aber ein. rothbraunen N.)</p> <p>3) Borsäure u. ihre Salze lassen sich nicht durch die Niederschläge, welche ihre Salze mit Reagentien bilden, erkennen. Sie selbst und ihre Salze charakterisiren sich durch folg. Reactionen:</p> <p>a. Reibt man die Salze mit SO₃ in einem Mörser zusammen und thut man etwas Alkohol hinzu, trinkt einen kleinen Baumwollen-Ballen mit dem Gemische u. entzündet dieses, so brennt der Weingeist deutlich mit einer gelblich grünen Flamme.</p> <p>b. Versetzt man BO₃ oder deren Salze mit HCl bis zur schwach sauren Reaction und befeuchtet man Curcumapapier damit, trocknet dann bei 100, so wird die befeuchtete Stelle <i>braunroth</i>; benetzt man diese Stelle mit Kali, so wird sie <i>blau</i> oder <i>grünlich schwarz</i>.</p> <p>4) Fluorwasserstoffsäure und ihre Fluoride. Können ebenfalls nicht durch Fällungsmittel erkannt werden. Man erkennt sie nach Tab. II. c. No. 13.</p> <p>Zu 2, 3, 4. Diese Niederschläge, welche das Gruppenreagens hervorbringt, sind in NO₅ löslich.</p> <p>5) Kohlensäure. Diese ist in ihren Verbindungen auch ohne Gruppenreagens durch das Aufrausen zu erkennen, welches beim Behandeln der Salze mit Säuren auftritt. Alle löslichen kohlenwasserstoffsauren Salze trüben das Kalkwasser sowie die freie Kohlensäure.</p> <p>6) Kieselsäure und ihre Verbindungen werden nach Tab. II. c. No. 11. erkannt.</p>	<p>1) Zur ersten Gruppe. Die <i>Indigolösung</i> ist ein sehr unsicheres Reagens auf Salpetersäure, weil auch NO₃ und NO₄, so wie Chlorsäure und unterchlorige und chlorige Säure, wie auch freies Chlor diese Lösung entfärben. Es giebt aber noch eine nicht unbedeutende Zahl von andern Körpern, welche entfärbend auf Indigolösung wirken, namentlich die Chloride solcher Metalle, welche leicht in Chlorüre übergehen können, als: <i>Eisenchlorid</i>, wirkt sehr schnell; Iridiumchlorid, IrCl₂, noch schneller, auch die Doppelsalze des Iridiumchlorides. <i>Platinchlorid</i> entfärbt den Indigo nur träge, beim Erhitzen. <i>Osmiumchlorid-Doppelsalze</i> und <i>Rutheniumchlorid-Salze</i> wirken nicht, weil sie nicht leicht in niedere Chlorüre übergeführt werden können. Es kann daher die Indigolösung benutzt werden, um zu erfahren, ob höhere Chloride leicht zu niederen reducirt werden können.</p> <p>2) Zur zweiten Gruppe. Kommen Chlorsäure und Salpetersäure gemeinsam vor, so glüht das Salz, löst es auf und prüft es auf NO₅ nach d. und e. oder e. Es versteht sich von selbst, dass man zuvörderst nach c. sich von der Gegenwart der Chlorsäure überzeugt hat, oder man weist das Chlor in der gefärbt. Masse mit AgO, NO₅ nach.</p> <p>3) Das Chlorsilber ist etwas löslich in concentrirter Salzsäure und alkalischen Chlormetallen. Beim Verdünnen der Lösungen scheidet es sich wieder aus. Eben so löst es sich etwas in einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyde, welche freie NO₅ enthält.</p> <p>4) Zur dritten Gruppe. Wenn man Phosphorsäure Salze mit Essigsäure sauer macht, dann etwas Rhodankalium hinzusetzt und mit Eisenchlorid reagirt, so erfolgt nicht die charakteristische blutrothe Färbung des sich bildenden Eisenrhodanids (ebenfalls ein gutes Erkennungsmittel der Phosphorsäure, welche im freien Zustande die Rhodanreaction auf Eisensalze sogleich aufhebt).</p> <p>5) Zu allen drei Gruppen. Ausser den hier tabellarisch aufgestellten Säuren giebt es noch eine nicht geringe Anzahl anderer, in der Ausübung der analytischen Chemie selten vorkommender Säuren, deren Charakteristik aber für unsere Zwecke nicht ganz ausser Acht zu lassen ist. Dazu gehören:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Die <i>Salpetersäure</i>, NO₅, und ihre Salze. Die Säure ist in gewöhnlicher Temperatur ein orangefarbenes Gas von erstickendem stämmlichen Geruche; sie reagirt wie die Salpetersäure selbst; im freien Zustande findet sie gar keine Anwendung. Wichtiger sind ihre Salze, besonders das salpetersaure Kali, das in seinen Reactionen meistens wie gewöhnlicher Salpeter wirkt, leicht aber daran erkannt werden kann, dass, wenn man es mit SO₃ behandelt, unter Aufbrausen sich NO₂ entwickelt, das an der Luft orangefarbene Dämpfe bildet, und dass es mit AgO, NO₅ einen weissen N. giebt. 2. <i>Unterchlorige Säure</i>, ClO, im isolirten Zustande bei sehr niedriger Temperatur eine blutrothe Flüssigkeit bildend, in wässriger Lösung von gelber Farbe, reagirt wie die Chlorsäure, unterscheidet sich aber von ihr durch den eigenthümlichen Geruch, der etwas an Chlor erinnert. Auch die Salze dieser Säure haben diesen Geruch und bleichen für sich, während Chlorsäure und ihre Salze nicht bleichend wirken und geruchlos sind. 3. <i>Unterschweflige Säure</i>, S₂O₂, existirt nur in ihren Salzen (<i>Unterschwefligsaures Natron</i>). Diese Salze charakterisiren sich durch ihr Verhalten gegen <i>Metallsalze</i>, z. B. gegen Silberlösung. Anfangs fällt ein weisser N. heraus, der nach und nach braun und schwarz wird. Ihre Lösungen mit verdünnter SO₃ behandelt, lassen nach einiger Zeit Schwefel fallen und dann nehmen sie den Geruch nach SO₂ an. 4. <i>Schweflige Säure</i>, SO₂, und ihre Salze. Gegen das Gruppenreagens BaO, NO₅ verhalten sie sich wie Schwefelsäure, aber der N. löst sich in Säuren ohne Trübung unter Geruch von SO₂. Die Säure selbst hat den stechenden Geruch des brennenden Schwefels und giebt mit HS behandelt eine weisse Trübung von sich ausscheidendem Schwefel; sie entfärbt die Jodlösung. 5. <i>Unterschwefelsäure</i>, S₂O₅ (nur selten), im freien Zustande zerfällt sie beim Erhitzen in SO₃ und SO₂; sie giebt mit Baryt und mit Bleioxyd in Wasser lösliche Salze; diese geben, wenn sie mit chlorsaurem Kali und HCl behandelt werden, unlösliche Niederschläge von PbO, SO₃ und BaO, SO₃.

Anhang. *Metallsäuren*. Arsenige-, Arsen- und Chromsäure. Ihre Salze werden durch das Gruppenreagens wie die übrigen Säuren dieser Gruppe gefällt, und sie kommt aber noch, dass sie wie die Oxyde der schweren Metalle durch HS gefällt werden, was bei den übrigen Säuren nicht der Fall ist. Ihre Charakteristik ist schon bei den Basen erörtert worden. Hierzu noch *Antimonsäure* und ihre Salze (siehe Tab. II. c. No. 7) und *Molybdaensäure* u. *das Ammoniaksalz*. (Tab. III. Anmerkung 4.).

6. *Die anderen Modificationen der Phosphorsäure.*
 a. *Zweibasische Phosphorsäure*, $PO_5 + 2HO$, kommt mit der dreibasischen gewöhnlichen, in der Tabelle aufgenommenen, darin überein, dass sie die Eiweißlösung nicht coagulirt. Ihre Salze geben mit AgO, NO_5 weisse Niederschläge = $2AgO, PO_5$.
 b. *Einbasische Phosphorsäure*, $PO_5 + HO$. Sie coagulirt die Eiweißlösung und ihre Salze geben mit AgO, NO_5 weisse klebrige Niederschläge = AgO, PO_5 .
7. *Kieselfluorwasserstoffsäure*, unser Reagens, charakterisirt sich durch seine Wirkung auf Kali und Barytsalze; im ersten Falle bildet sich eine durchsichtige Gallerte, im andern ein krystallinischer N.
8. *Ferrocyancwasserstoffsäure* und ihre Salze charakterisiren sich durch ihre hell-

citronengelbe Farbe und durch ihre Reactionen auf bestimmte Metallsalze, namentlich auf *Eisenoxydsalze*, in welchen sie indigoblaue Niederschläge, dann auf *Kupferoxydsalze*, in welchen sie dunkelbraunrothe N. hervorbringen. Sie schmelzen und verpuffen stark, wenn man sie mit chlorsaurem Kali gemischt erhitzt.

9. *Ferridcyanwasserstoffsäure* und ihre Salze sind ebenfalls erkennbar an ihrer morgenrothen Farbe, ihrem Verknistern beim Erhitzen und an ihren Reactionen, und zwar geben sie mit *Eisenoxydsalzen* indigoblaue N., mit *Eisenoxydsalzen* keine Fällung, sondern eine dunkelbraunrothe Färbung, und mit *salpetersaurem Silberoxyde* einen gelben N. Mit chlorsaurem Kali gemischt und erhitzt verpuffen sie.

Tabelle V.

Die vier vorhergehenden Tabellen enthalten die Hauptfacta der analytischen Chemie; sie genügen bei einiger Vertrautheit mit den praktischen Manipulationen beim Reagiren und mit der Kenntniss der Reagentien, die gewöhnlichen, in der Praxis vorkommenden chemisch-pharmaceutischen Präparate durch sehr leicht und schnell ausführbare Versuche, ohne Mithilfe von vielen Apparaten und Utensilien, qualitativ zu analysiren und zu bestimmen. Diese Präparate sind grösstentheils Salze aus einer Base und einer Säure bestehend, oder Verbindungen von einem Metall mit einem der nicht metallischen Elemente, mit Sauerstoff, Schwefel, Haloiden und anderen. Nur wenige unter ihnen enthalten gegen eine Säure 2 oder 3 Basen, oder umgekehrt gegen eine Base 2 Säuren; andere sind noch complicirter zusammengesetzt. Auch unter den zur Analyse kommenden Körpern, welche nicht dem Bereiche der Pharmacie angehören, kommen selten solche vor, welche mehr als 7-8 Elemente enthalten. Solche mehr complicirte Körper können nicht nach den vorliegenden Tabellen allein analysirt und erkannt werden; aber ihre bedeutend schwierigere Analyse basirt sich auf die Facta, welche in diesen Tabellen enthalten sind, indem diese Thatsachen nur auf andere Weise, die Reagentien in anderer Reihenfolge zur Anwendung kommen. Die Gruppierung der Körper bleibt dieselbe, nur in umgekehrter Ordnung. Die Hauptsache bei dieser complicirteren Untersuchung bildet die *Trennung* der Gruppen und der Glieder von einander, damit man die einzelnen Glieder gehörig erkennen könne, während bei den einfach zusammengesetzten Körpern das *Erkennen* durch Reactionen die Hauptsache ist. Das complicirte Analysirverfahren kommt in der pharmaceutischen Praxis nur bei Untersuchungen mehr complicirter Präparate, bei Prüfung auf Verunreinigungen und Verfälschungen dieser und einfach zusammengesetzter Präparate, vorzugsweise aber bei gerichtlich medicinischen Untersuchungen, zur Anwendung.

Die systematischen Methoden, welche bei der Untersuchung complicirter Verbindungen, je nach der mehr oder minderen Zusammengesetztheit des Untersuchungsobjectes (was letzteres nicht im Voraus bestimmt werden kann), in Anwendung gebracht werden können, sind sehr zahlreich und mannigfaltig; sie lassen sich aber alle unter eine *allgemeine Methode* subsumiren, welche den in der Praxis unmöglichen Fall annimmt, dass ein zu analysirender Körper, welchen man in Wasser mit Hilfe von Säuren oder des Aufschliessens in Lösung gebracht hat, — *alle bisler namhaft gemachten Basen, also die meisten der verbreitetsten Elemente als Bestandtheil enthalte*. Diese tabellarisch zur Anschauung gebrachte Methode bildet den Hauptgegenstand der Vten Tabelle.

Tabelle V. a.

Trennung und Bestimmung der Basen.

(Sie befinden sich alle in saurer Lösung.)

Bevor man zur weiteren Untersuchung einer solchen Lösung schreitet, muss man eine Probe derselben mit Aetzkali erhitzen, um sich zu überzeugen, ob sie *Ammoniak* enthalte oder nicht, denn durch die Methode selbst wird Ammoniak in das Untersuchungsobject gebracht. Bei der oben aufgestellten Annahme der Gegenwart aller Basen wird sich Ammoniak entwickeln.

Zunächst theilt man das ganze Verfahren in 6, in folgender Reihenfolge zu unternehmende Operationen.

Trennung der Gruppen. Erste Abtheilung der Tabelle V. a.

I ^{te} Operation.	II ^{te} Operation.	III ^{te} Operation.	IV ^{te} Operation.
Man leite in die Flüssigkeit eine längere Zeit hindurch gewaschenes Schwefelhydrogen, bis keine weitere Fällung durch dieses Reagens erfolgt. Darauf filtrire man durch ein <i>reines Filtrum</i> aus schwedischem Filtrirpapier und sammle den N. Die durchlaufende Flüssigkeit bewahre man zur 2ten Operation auf. Den N. auf dem Filtrum wasche man erst mit Schwefelhydrogenwasser, dann mit destillirtem Wasser gut aus. Dieser N. I enthält alle Glieder der 5ten und 6ten Gruppe Tab. III. Er wird aufbewahrt zur Trennung nach der 2ten Abtheilung der Tabelle.	Die von Oper. I rückständige Flüssigkeit wird mit <i>farblosem Schwefelammonium</i> nach und nach behandelt, bis keine weitere Fällung erfolgt. Der N. wird wie bei Op. I gesammelt, gut ausgewaschen und die Flüssigkeit für die 3te Operation bei Seite gestellt. Dieser N. II enthält alle Glieder der 3ten und 4ten Gruppe. Er wird aufbewahrt zur Trennung nach der 2ten Abtheilung der Tabelle.	Man setzt zu der Flüssigkeit, welche von der II. Op. übrig bleibt, eine gemischte Lösung von kohlen-saurem Ammoniak u. Aetzammoniak, erhitzt einige Zeit bis zum Kochen, lässt erkalten, filtrirt und wäscht mit Wasser gut aus. Der N. III enthält die Glieder der 2ten Gruppe. Er wird aufbew. zur Bestim. nach der 3ten Abth. der Tab.	Die nach Beendigung dieser 3 Operationen rückständige Flüssigkeit wird durch's Abdampfen in einer Porcellanschale im Dampf-bade zu einem möglichst geringen Volumen eingeraucht. Sie enthält die Glieder der ersten Gruppe (neben wenig Magnesia aus d. zweit. Gruppe). Sie wird aufbew. z. Bestimm. nach der dritt. Abth. d. Tabelle.

Trennung der gemischten Gruppen, V von VI und III von IV. Zweite Abtheilung.

V ^{te} Operation.	VI ^{te} Operation.
Der von Oper. I noch feuchte N. wird mit einer gehörigen Menge gelben Schwefelammoniums digerirt, wobei man eine Lösung und einen unlöslichen Rest erhält; dieser wird auf einem Filtrum gesammelt und mit verdünntem Schwefelammonium gut ausgewaschen. Er enthält die Glieder der 5ten Gruppe, die Flüssigkeit die Glieder der 6ten Gruppe. Beide werden, jedes gesondert, nach der dritten Abtheilung dieser Tabelle untersucht.	Der noch feuchte N. von Operat. II wird mit einer ziemlich concentrirten Lösung v. reinem Aetzkali bei schwach. Erwärmung digerirt, mit Wass. verdünnt, u. hierauf wie in V das Aufgelöste von dem Ungelösten mittelst eines Filtrums getrennt; das Unlösliche wird mit verdünnter Kalilauge, dann mit Wasser ausgewaschen. Die Lösung enthält die Glieder der 3ten, das Ungelöste die der 4ten Gruppe. Sie werden, jedes für sich, nach der 3ten Abtheilung der Tabelle untersucht.

Obgleich hier, der Anschaulichkeit wegen, die Folgenreihe der Operationen nach dem obigen Schema angeordnet ist, so ist es doch in der Praxis besser eine andere zu befolgen, nämlich folgende. Istens fällt man mit Schwefelhydrogen, verschiebt die anderen Gruppentrennungen auf eine spätere Zeit, beginnt sogleich die Trennung dieses gemengten Niederschlags nach Op. V in seine beiden Gruppentheile und sucht nach der 3ten Abtheilung der Tabelle sogleich die verschiedenen Glieder der Gruppen zu trennen. Nach Beendigung dieser Untersuchung beginnt man die Op. II mit ihrer Trennung in 2 Theile und Bestimmung der einzelnen Gruppenglieder, und so fort. Der Vortheil liegt in dem möglichst feuchten Zustande der Niederschläge, welche stets früher als die Flüssigkeiten untersucht werden müssen. Die feuchten Niederschläge sind nämlich viel geeigneter zu chemischen Trennungen als die trockenen. Muss man sie längere Zeit aufbewahren, so können sie durch Uebergiessen mit Wasser im feuchten Zustande erhalten werden.

Tabelle V. Dritte Abtheilung.

Trennung und Bestimmung der einzelnen Gruppenglieder.

VI ^{te} Gruppe. Gold, Platin, Antimon, Zinn und Arsen als Sulphosäuren mit H4NS in Lösung.	V ^{te} Gruppe. Quecksilber, Blei, Silber, Kupfer, Wismuth und Cadmium als Sulphurete.	IV ^{te} Gruppe. Kobalt, Nickel, Zink, Mangan, Eisen, als Schwefelverbindungen.	III ^{te} Gruppe. Aluminium und Chrom als Oxyde.	II ^{te} Gruppe. Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium als kohlensaure Salze.	I ^{ste} Gruppe. Kalium, Natrium, Ammonium als Salze (m. Beimng. v. Magnesium).
<p style="text-align: center;">Die sie enthaltende Flüssigkeit von Observation I und V.</p> <p>Sie wird mit HCl vermischt und der dadurch entstehende N. gesondert und ausgewaschen; ist er schmutzig gelb oder orangefarben, so enthält er nur wenig Gold, Platin und Zinnoxidul, ist er hingegen dunkelbraun, so sind namhafte Mengen eines oder des andern der genannten Metalle vorhanden. Dieser N. wird nun auf folgende Weise bearbeitet.</p> <p>a) Man kocht den N. mit concentrirter HCl aus, verdünnt mit Wasser und filtrirt. Die Flüssigkeit bleibt zur Reaction b, das Ungelöste, aus Gold und Platinsulphid bestehend, welche unlöslich in HCl sind, oxydirt man mit chlorsaurem Kali und Salzsäure. Es wird sich dabei ein citronengelber krystallinischer N. von Kaliumplatinchlorid bilden, welcher unzweifelhaft nachweist die Gegenwart des Platins.</p> <p>Zu der gelben Flüssigkeit, die alles Gold enthält, giesse man eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, wobei das Gold reducirt herausfällt und die Flüssigkeit eine grüne Farbe annimmt. Diese Reaction beweist die Gegenwart des Goldes.</p> <p>Mit Zinnchlorür darf man hier nicht auf Gold reagiren, weil das in der Lösung noch vorhandene Platin diese Reaction turbirt.</p> <p>b) Die salzsaure Lösung, welche man neben a erhalten hat, die Arsen, Antimon und Zinn enthält, wird bis zur völligen Abscheidung dieser Metalle, als Sulphide mit HS behandelt. Den entstandenen N. wäscht man aus, löst ihn in Aetzkali und thut eine gehörige Menge schwefliger Säure hinzu, indem man erhitzt. Dabei fällt alles Zinn und alles Antimon in Form von Sulphid heraus, während das Arsen als arsenige Säure gelöst bleibt. Man sondert den N. c mittelst eines Filtrums. Die arsenhaltige Flüssigkeit behandelt man, nachdem man sie durch Abdampfen concentrirt hat, mit HS so lange, bis alles Arsen als citronengelber N. gefällt ist. Dieses Schwefelarsen charakterisirt sich durch seine grosse Leichtlöslichkeit in Aetzammoniak; den unzweifelhaften Beweis für Arsen aber giebt folgende Probe: Man mischt einen kleinen Antheil des gewonnenen Niederschlages mit etwas Cyankalium, das mit 3 Theilen trockenem kohlensaurem Natron zuvor gemengt war, thut es in ein enges, unten zugeschmolzenes Proberöhrchen und erhitzt mit der Lampe vorsichtig bis zum Glühen. Zeigt sich nach einiger Zeit ein metallglänzender Arsenanflug im leeren Theile der Röhre, so deutet das, wie schon gesagt, unzweifelhaft auf die Gegenwart von Arsenik.</p> <p>c) Den N. bei b erhalten, die Sulphide von Zinn und Antimon sammelt man, mischt ihn im getrockneten Zustande mit einem Gemenge von 1 Th. Cyankalium und 3 Th. Natron, thut das Ganze in ein Proberöhrchen von schwer schmelzbarem Glase und erhitzt vorsichtig, zuletzt bis zum Glühen. Die noch glühende Röhre wird mit ihrem unteren zugeschmolzenen Theile in Wasser getaucht, welches sich in einem kleinen Becherglase befindet. Die Röhre zerspringt und entleert ihren Gehalt in das Becherglas. Man kocht die reducirte Metalllegirung mit Wasser aus und erhitzt den Metallrest in einem Probegläschen mit starker Salzsäure, indem man einen kleinen Streifen Platinblech hineinwirft; man verdünnt nun mit Wasser und giesst von dem Ungelösten ab. Die Lösung enthält Zinnchlorür, welches daran erkannt werden kann, dass es mit Goldlösung den N. von Cassius-Purpur und mit einer Lösung von Quecksilberchlorid einen weissen (Calomel) N., bei mehr Zinnchlorür einen grauen N. (metallisches Quecksilber) giebt. Diese Reactionen beweisen die Gegenwart des Zinns.</p> <p>Das in Salzsäure Ungelöste ist Antimon; man entfernt das Platinblech, thut ein Paar Tropfen NO5 hinzu und ziemlich viel HCl und erhitzt; nun löst sich auch das Antimon. Die Lösung giebt, mit vielem Wasser gemischt, eine weisse Trübung von sich ausscheidendem Oxychlorür (Algarothpulver), und mit HS behandelt erfolgt der orangefarbene N. des Antimonsulphids. Diese Reactionen geben Antimon an.</p>	<p style="text-align: center;">Der unlösliche Niederschlag von Operation I und V.</p> <p>a) Er wird in einem Kölbchen mit starker NO5 gehörig erhitzt und fast bis zur Trockene in einer Porzellanschale in einem Wasserbade abgedampft. Die Salzmasse löst man in, mit etwas NO5 sauer gemachtem Wasser auf, und erhält dabei eine Lösung b und ein schwarzes unlösliches Pulver. Dieses erhitzt man mit chlorsaurem Kali und Salzsäure, wobei man einen unlöslichen weissen Rest erhält, der schwefelsaures Bleioxyd ist, sich in vielem Aetzkali löst, von N4NS,HS schwarz gefärbt wird und mit Natron gemischt und auf Kohle vor dem Löhrohre erhitzt, Bleikörner giebt, als Nachweis des Bleies.</p> <p>Die Lösung enthält alles Quecksilber, man concentrirt sie durch Abdampfen; sie giebt mit Ammoniak einen weissen N. (Merc. praec. albus), mit Kali gelbes Quecksilberoxyd, als Nachweis des Quecksilbers.</p> <p>b) Die Lösung durch NO5 erhalten, wird, wenn viel Kupfer vorhanden war, eine blaue Farbe haben, bei wenig Kupfer nur ins bläuliche spielen; man überzeugt sich von der Gegenwart dieses Metalls, wenn man eine Probe der Lösung mit einem Ueberschuss von Ammoniak behandelt, wobei sie sich tief lasurblau färbt, fern, wenn man eine kleine Probe mit Ferrocyankalium prüft, der weisse N., welcher sich bildet, wird einen Strich ins Rothe haben (er besteht aus den weissen Ferrocyanverbindungen der übrigen Metalle, gemengt mit dem rothen Ferrocyankupfer) — Hiermit ist nachgewiesen Kupfer.</p> <p>c) Man setzt zu der Lösung b Salzsäure bis zur vollständigen Fällung, sammelt den N., welcher weiss, flockig ist und sich am Lichte schnell graubläulich färbt, auf einem Filter und wäscht ihn aus. Löst er sich leicht in Ammoniak, und schmilzt er, ohne sich zu zersetzen, wenn man eine Probe desselben auf einem Porzellanschalen erhitzt, zu einer gelben Flüssigkeit, welche zu einer farblosen, durchscheinenden Masse erstarrt, so war der N. Chlorsilber. Benetzt man die Probe mit ein Paar Tropfen sehr verdünnter Säure und berührt sie dann mit einem Zinkstab, so fängt sie von dem Berührungspunkte an sich zu reduciren und reines metallisches Silber kommt zum Vorschein, als Beweis der Gegenwart des Silbers.</p> <p>d) Die von dem Chlorsilber bei c gewonnene Flüssigkeit wird im Wasserbade in einer Porzellanschale zur Trockene abgedampft und das Salz in Wasser aufgelöst; löst es sich nicht vollkommen klar auf, sondern bleibt ein weisses krystallinisches Salz ungelöst zurück, das, wenn man einen Tropfen NO5 und wenig Wasser hinzuthut, beim Erwärmen sich löst, dann aber nach dem Erkalten mit vielem Wasser behandelt, sich abermals milchig trübt, so deutet dieses Verhalten unzweifelhaft auf Wismuth. Man fällt nun alles Wismuth durch Aetzammoniak heraus und erhält einen weissen N., der noch fernerhin weiter untersucht werden kann, auf Kohle vor dem Löhrohre, wobei man weisse, sehr spröde Metallkörner erhält, mit gelbem Anfluge auf der Kohle, welche sich sehr leicht in NO5 lösen und deren Lösung mit chromsaurem Kali einen schön gelben N. giebt, oder, mit Wasser gemischt, sich stark milchig trübt. Alle diese Verhältnisse dienen zum Beweise der Gegenwart des Wismuths.</p> <p>e) Nach der Trennung des Wismuths nach d bleibt uns eine ammoniakalische blau gefärbte Lösung zurück, diese enthält Kupfer und Cadmiumoxyd gelöst. Man fällt beide Metalle mit Schwefelhydrogen heraus, sammelt den N., wäscht und erhitzt ihn darauf mit einer gehörigen Menge Cyankalium und Wasser. — Das Schwefelkupfer löst sich auf, während das Schwefelcadmium als ein hellgelber pulverförmiger Körper ungelöst zurückbleibt. Dieses Schwefelcadmium charakterisirt und unterscheidet sich von anderen gelben Schwefelmetallen, dass es unlöslich in Ammoniak und Schwefelammonium ist. Durch diesen Versuch ist nun auch nachgewiesen das Cadmium.</p>	<p style="text-align: center;">Der unlösliche N. von Operation II und VI.</p> <p>a) Er wird mit sehr verdünnter HCl übergossen und einige Zeit der Ruhe überlassen, dann mit Wasser verdünnt und filtrirt; die dabei gewonnene Lösung enthält alles Eisen, Mangan und Zink, wird zur Bestimmung der Reaction nach b bei Seite gelogt. Der unlösliche Rest, der Schwefelkobalt und Schwefelnickel enthält, wird ausgewaschen (das Waschwasser zur Lösung b gethan) und in Königswasser gelöst, dann im Wasserbade zur Trockene abgedampft. Der trockene Rest wird in wenigem Wasser gelöst und zum Nachweis seiner beiden Metalle benutzt.</p> <p>Zu einem kleinen Antheil der Lösung thut man das Doppelte seines Volumens einer möglichst concentrirten Lösung von salpetersaurem Kali, hierauf einen Tropfen starker Essigsäure und überlässt das Ganze einige Zeit der Ruhe. Es bildet sich nach und nach ein schön gelber, krystallinischer N. von $3KO,NO_5 + Co_2O_3,2NO_3$, was eins der charakteristischen Merkmale für den Kobalt ist, wodurch seine Gegenwart unzweifelhaft wird. Man hat also nachgewiesen Kobalt.</p> <p>Schwieriger ist der Nachweis des Nickels, denn obgleich bei obiger Probe der meiste Kobalt in N. geht, so bleibt stets ein geringer Antheil desselben in der Lauge, und dieser turbirt die an und für sich schon nicht so sehr in die Augen fallenden Reactionen des Nickels.</p> <p>Für den Nachweis des Nickels muss man daher den grösseren Antheil der Lösung der gemengten Metalle anwenden und für den qualitativen Nachweis die Trennung von Laugiers Methode in Anwendung bringen. Die verdünnte Lösung wird mit oxalsaurem Kali gefällt, das oxalsäure Nickel und Kobaltoxydul in Ammoniak gelöst und diese Lösung mit einer concentrirten Lösung von Aetzkali versetzt, dann längere Zeit stehen gelassen. In dieser Flüssigkeit bildet sich der grüne N. des Nickeloxydhydrats.</p> <p>Oder aber man wendet Liebig's Methode mit Cyankalium an. Man erhitzt die Lösung mit Cyankalium und freier Blausäure bis diese gänzlich verdampft ist; dann thut man Quecksilberoxyd hinzu und erhitzt etwas. Alles Nickel fällt theils als Oxyd, theils als Cyannickel heraus. Man sondert es und glüht es, wobei überschüssig zugesetztes Quecksilberoxyd sich verflüchtigt und reines Nickeloxydul zurückbleibt. Dieses kann man in Säuren lösen; die Farbe der Lösung und die Reactionen mit Kali und Ammoniak (vid. Tab. III) sind nun ganz unverkennbar. Es ist somit der Nachweis geliefert für Nickel.</p> <p>b) Die bei a von dem Schwefelkobalt und Nickel gesonderte saure Lösung, welche Eisen, Mangan und Zink enthält, wird bis zur Trockene im Wasserbade abgedampft, in dieser Lösung lässt sich Eisen, Zink und Mangan sehr leicht nachweisen. Ferrocyankalium giebt einen hellblauen N., Kali einen weissen, welcher bald schmutzig graugrün und endlich hellbraun wird, folglich ist vorhanden Eisen.</p> <p>Zum Nachweis des Zinks und Mangans thut man essigsäures Natron zur Lösung, verdünnt und erhitzt. Alles Eisen fällt als basisch essigsäures Salz heraus. Mangan und Zink bleiben gelöst. Man filtrirt die farblose Lösung und prüft mit Schwefelammonium, wobei man eine starke Zinkreaction erhält; das weisse Schwefelzink verdeckt nämlich gänzlich die Fleischfarbe des Schwefelmangans. Behandelt man einen andern Antheil der von Eisen befreiten Metalllösung mit Aetzkali im Ueberschuss, so ist die Manganreaction deutlicher als die des Zinks, denn der anfangs weisse N. wird sehr bald braun, er enthält das meiste Zink als Oxyd; in der Kalilösung ist nur wenig Zink gelöst, aber dieses lässt sich dessungeachtet durch Schwefelammonium nachweisen. Somit wären auch nachgewiesen Mangan und Zink.</p> <p>Die Mangan-Reaction tritt ganz ausgezeichnet hervor, wenn man das durch Aetzkali gefällte zinkhaltige, braun gewordene Manganoxydul auf einem Filter sammelt, in eine Proberöhre thut, Wasser, Salpetersäure und ziemlich viel Bleihyperoxyd hinzuthut und stark erhitzt. Beim Klären nimmt die Flüssigkeit eine schön violette Purpurfarbe an. Diese feine und ausgezeichnete Reaction erfordert einige Vorsichtsregeln. Die Salpetersäure muss nicht concentrirt, sondern verdünnt sein, und man darf nicht zu viel davon nehmen, ungefähr 1 Centimeter auf eine kleine Probe gegen 4 Centimeter Probelösung, viel Bleihyperoxyd, einen halben Gramm. Die Flüssigkeit darf keine Chlormetalle in namhafter Menge enthalten. Diese Reaction lässt sich bei Gegenwart von viel Eisen auch von essigsäurem Natron hervorrufen, so dass man in der ursprünglichen Lösung der 3 Metalle, wenn man sie in schwefelsaure Salze umwandelt, selbst einen geringen Gehalt an Mangan nachweisen kann. Auch die essigsäure Natron haltige Lösung giebt die Reaction.</p> <p style="font-size: small;"><i>Anmerkung zur 4ten Gruppe.</i> Bei dieser Trennung der 4ten Gruppe von den beiden nachfolgenden, fallen aber auch Glieder der 1ten Gruppe heraus, wenn Phosphor- und Borsäure, so wie Fluor in den untersuchten Körpern vorkommen; sie sind in der sauren Flüssigkeit b. enthalten, welche bei der Operation a) aus dem Schwefelammonium gewonnen wird. Ihre Anwesenheit kann in dieser durch SO3 entdeckt werden, mit Ausnahme der Magnesia, die alsdann als das schwerlösliche Doppelsalz mit Ammoniak darin vorkommt. Man muss daher stets diese Probe mit SO3 machen und auf diese Weise erkennen, dass Glieder der 2ten Gruppe vorhanden sind, im Fall bei der Operation III der Tabelle V erste Abtheilung man auf keine Glieder dieser 1ten Gruppe stossen sollte. —</p>	<p style="text-align: center;">Die Kalilösung von Operat. II und VI.</p> <p>Sie ist grünlich gefärbt.</p> <p>a) Man kocht sie längere Zeit bis sie farblos geworden ist. Dabei scheidet sich ein grüner N. ab, welcher beweist, dass Chromoxyd vorhanden ist.</p> <p>b) Zur abfiltrirten Lösung setzt man Stücke von Chlorammonium und erhitzt. Es scheidet sich ein farbloses, durchscheinendes und schleimiger N. zum Beweise der Gegenwart der Thonerde.</p> <p style="font-size: small;"><i>Ann.</i> zur IIIten Gruppe. Diese Methode hat ihre Mängel und kann nur in dem Falle ein gutes Resultat geben, wenn verhältnissmässig viel von den beiden Gliedern dieser Gruppe gegen wenig der der IVten Gruppe vorkommt. Auch habe ich diese Methode hier aufgenommen, um die Tabelle V in Einklang mit der IIIten Tabelle zu bringen.</p> <p>Die bessere Trennung der Glieder der IIIten Gruppe von denen der IVten ist eine der schwierigsten und complicirtesten Operationen der analytischen Chemie. Sie besteht in Folgendem. Die durch Schwefelammonium gemeinsam gefällten Glieder der IIIten u. IVten Gruppe werden in Salzsäure gelöst, dieser Lösung eine bedeutende Quantität Weinsäure hinzugegeben, dann mit Ammoniak übersättigt u. Schwefelhydrogen hineingeleitet, bis alles Fallbare niedergeschlagen ist. In dem N. befinden sich alle Glieder der IVten Gruppe, in der Lösung Thonerde und Chromoxyd. Diese Lösung wird abfiltrirt, bis zur Trockne abgedampft und das trockne Salz gegläht und völlig eingäschert. Der Aschenrest, Thonerde und Chromoxyd, wird in einem Silbertiegel mit Salpeter und Aetzkali aufgeschlossen. u. die Schmelze in Wasser gelöst, das Chrom als gelbes chromsaures Kali. Man thut in die Lauge ein Stück Salmiak. Die Thonerde scheidet sich gallertartig ab. Die Lösung erhitzt man mit Salzsäure und Alkohol; sie wird zu grünem Chromchlorid.</p>	<p style="text-align: center;">Der weisse N. von Operation III.</p> <p>a) Man löst ihn in Salzsäure, dampft zur Trockene ab, löst in wenigem Wasser und thut Kieselfluorwasserstoffsäure hinzu, nach einiger Zeit bildet sich ein krystallinischer N., von dem man die Flüssigkeit b absondert. Das Erscheinen des N. ist ein Merkmal für die Gegenwart des Baryts.</p> <p>b) Die Flüssigkeit von a wird mit einem Zusatz von HCl abermals zur Trockene abgedampft, der Salzrest in Wasser gelöst und mit kohlensaurem Kali in der Siedhitze gefällt. Die kohlensauren Oxyde sammelt man, wäscht sie gut aus und löst sie in NO5. Die Lösung wird im Wasserbade zur Trockene abgedampft und später das trockene Salz, fein gerieben, mit absolutem Alkohol digerirt. Es löst sich ein Theil in Alkohol, welcher durch Filtriren gewonnen wird, diese Lösung c wird später untersucht. Der unlösliche Rest wird mit Gypswasser geprüft (Tab. III), dann mit Alkohol gemischt und damit ein Baumwollenballen getränkt und angezündet. Die Flamme wird purpurroth. Nachweis von Strontian.</p> <p>c) Alkoholige Lösung. Ein Theil wird zum Verbrennen mit Baumwolle verwendet, brennt mit gelbroth. Flamme. Der andere wird mit Wasser vermischt und zur Entfernung des Alkohols erhitzt, dann mit vielem Chlorammonium versetzt und mit oxalsaurem Ammoniak behandelt, der dabei entstehende weisse N. beweist die Gegenwart des Kalkes.</p> <p>d) Die vom oxalsauren Kalke getrennte Flüssigkeit vermischt man zuerst mit phosphorsaur. Natron, dann thut man Ammoniak hinzu. Der sich bildende weisse N. zeigt die Gegenwart der Magnesia an.</p> <p>Die drei Lösungen a, b und c können zur näheren Bestimmung mit Gypswasser geprüft werden. (Tab. III Gruppe II).</p>	<p style="text-align: center;">Diese letzte Lösung enthält die Glieder der ersten Gruppe, Kali, Natron und Ammoniak (schon früher nachgewiesen) zugleich auch geringe Antheile von Magnesia, weil diese durch kohlensr. Ammoniak nicht vollständig gefällt wird.</p> <p>Man dampft die Flüssigkeit bis zur Trockene ab und erhitzt so lange, bis alle Ammoniaksalze entfernt sind. Dann löst man den Rest in Wasser und erhitzt mit Barytwasser und filtrirt; darauf fällt man den vorhandenen Baryt mit SO3 heraus und filtrirt abermals. Die Lösung prüft man, nachdem man sie durch Abdampfen concentrirt hat, mit Weinsäure u. Platinchlorid nach Tab. III auf Kali, und, nachdem man eine andere Probe mit etwas Kali alkalisch gemacht hat, mit antimonsaurem Kali auf Natron.</p>

Tabelle V. b. Zweite Abtheilung.

Trennung der Gruppenglieder der Säuren.

Da bei Operation I die Säuren erster Gruppe bereits bestimmt worden, so bleiben nur folgende Gruppen übrig:

Die hier gegebene Tabelle soll, wie schon früher bemerkt worden, nur eine allgemeine Norm für den Untersuchungsgang sehr complicirter Verbindungen geben, einen Regulator für die einzelnen in der Praxis vorkommenden Fälle. Sie macht keine Ansprüche auf ein quantitativ genaues Trennungsvorgehen der Gruppen und der Glieder der Gruppen, sondern sie ermöglicht nur, und das auch bedingungsweise, das Erkennen der Glieder nach vorläufiger unvollkommener Trennung. Ihre Anwendung möge durch folgende Beispiele erläutert werden.

Gesetzt man habe einen Körper in Lösung vor sich, den man für sehr complicirt zusammengesetzt hält. Man unterwirft ihn der ersten Operation mit Schwefelhydrogen und erhält keine Reaction. Dann sind die Glieder der beiden Gruppen V und VI gewiss nicht vorhanden. Man geht zur zweiten Operation mit Schwefelammonium über. Wenn auch hier keine Reaction eintritt, so ist auch kein Glied der IIIten und IVten Gruppe vorhanden; ebenso könnte die IIIte Operation ein negatives Resultat geben. Denn war unsere Voraussetzung irrig und der Körper könnte, vorausgesetzt dass er ein Salz und neutral war, nur Basen der ersten Gruppe enthalten. Die Untersuchung wird sehr einfach und reducirt sich auf Proben nach Tab. III. Gruppe I. Wir würden daher fröhlich zum Ziele gelangt sein, wenn wir uns von vorn herein der Tabelle III. bedient hätten. In manchen Fällen werden wir nur Glieder von 2 Gruppen, der ersten und zweiten, der zweiten und fünften u. s. w. finden, mit sehr geringer Gliederzahl, 2, höchstens 3; nur in seltenen Fällen stossen wir auf 3 Gruppen in einem Körper, und dann ist die Gliederzahl jeder Gruppe gewöhnlich nur die Einheit, oder in seltenen Fällen mehr als diese. Dadurch wird die Untersuchung bedeutend leichter, die Specialreactionen werden reiner und deutlicher, als sie nach unserer Normaltabelle in Wirklichkeit ausfallen würden, wenn in der Praxis Körper von dieser Complicirtheit vorkämen.

Gesetzt, man erhält gleich bei der ersten Operation eine starke Reaction, was besonders bei gerichtlich-medicinischen Untersuchungen mit dem Corpus delicti, in unzweifelhaften Vergiftungsfällen fast immer der Fall ist, so hat man seine Aufmerksamkeit vorzugsweise auf die Glieder der Vten und VIten Gruppe zu richten, und die Untersuchung vereinfacht sich dabei dadurch, dass man dann gewöhnlich nicht auf die übrigen Gruppen zu reflectiren hat, weil vorzugsweise jene Gruppen die für die stärksten Gifte gehaltenen Basen und Metallsäuren enthalten. In Untersuchungen der Art kommen gewöhnlich 2 Fälle vor:

1) Entweder ist der N., den HS hervorbringt, gelb oder gelbroth von Farbe; dann hat man es nur mit einem oder ein Paar Gliedern der VIten Gruppe zu thun, und namentlich entweder mit Antimon und Arsen allein, oder mit beiden zugleich; nur in seltenen Fällen könnte Zinn als Zinnsäure oder Zinnchlorid vorhanden sein. Kommt noch hinzu, dass eine kleine Probe des gelben N. auf einem Porcellanscherven erhitzt, sich vollständig verflüchtigt, so

hat man es nur mit Arsen allein zu thun und die Untersuchung wird dadurch sehr vereinfacht. Bleibt aber dabei ein nicht flüchtiger Rest, so hat man zugleich Antimon oder Zinn vor sich und muss den N. nach der in der Normaltabelle-Gruppe VI Reaction b angedeuteten Methode untersuchen. Es könnte aber auch der gelbe N. von Cadmium herrühren, dann aber ist er in Schwefelammonium und Ammoniak unlöslich und nicht flüchtig.

2) Oder der N. ist dunkelfarbig, braun oder schwarz; dann können Glieder der Vten und VIten Gruppe gemeinsam vorhanden sein. Für diesen Fall muss man eine Gruppentrennung durch Digestion mit Schwefelammonium vornehmen. Man trennt die Flüssigkeit vom Nichtgelösten; giebt jene mit Salzsäure einen schneeweißen N. von Schwefel, so kommt kein Glied der VIten Gruppe in der Probe vor, und man hat es nun nur mit Gliedern der Vten Gruppe zu thun, wobei man besonders auf *Quecksilber, Kupfer* und *Blei*, als die schädlichsten Gruppenglieder, seine Aufmerksamkeit zu richten und nach Tab. V Gruppe V zu verfahren hat. Das Quecksilber wird sich so gleich in einer kleinen Probe des Niederschlags auf folgende Weise erkennbar machen: Man mischt die Probe mit Natronkalk und erhitzt in einem engen Proberöhrchen. Es wird sich ein Anflug von metallischem Quecksilber in kleinen grauen Kügelchen bilden. Auf diese Weise gelangt man für den Nachweis des Quecksilbers in gerichtlichen Untersuchungen schneller zum Ziele, als nach dem in der Normaltabelle angegebenen Modus der Untersuchung. Ist kein Quecksilber vorhanden, so löst man das Schwefelmetall in Königswasser. Ein weisser unlöslicher Rest deutet auf Blei, eine grüne Farbe der Lösung auf Kupfer.

Im Fall bei der ersten Operation mit HS keine Reaction erfolgt, geht man zur zweiten mit Schwefelammonium über, und wenn sich dabei ein Niederschlag einstellt, hat man entweder Glieder der IIIten oder IVten Gruppe allein oder beider gemeinsam vor sich, wobei man seine Aufmerksamkeit besonders auf Zink nach Tab. V Gruppe IV zu richten hat. Wenn aber auch die zweite Operation ein negatives Resultat giebt, hat man in gerichtlichen Fällen noch Baryt, dem Gliede der IIten Gruppe, nachzusehen. Auf diese Weise ist die Tabelle V auch für andere nicht gerichtlich-medicinische Fälle zu benutzen.

Der Nachweis der Säuren, mit Ausnahme der schädlichen Metallsäuren, ist für die gerichtlich-medicinischen Fälle von wenigem Belang, nicht aber ist er bedeutungslos für die Untersuchung complicirter chemischer Verbindungen, in welchen mehrere Säuren gemeinsam vorkommen; daher möge hier noch eine Tabelle folgen, nach welcher, wie bei den Basen, die einzelnen Säuren erkannt werden können. Auch hier nehmen wir den in der Wirklichkeit nie vorkommenden Fall an, dass alle bisher namhaft gemachten Säuren in einem und demselben Untersuchungsobject vorkommen und zwar in Verbindung mit vielen Basen.

Tabelle V. b.

Trennung und Bestimmung der am häufigsten vorkommenden Säuren, wenn sie gemeinsam in einem Körper oder in einer Lösung, und zwar in Verbindung mit Basen vorkommen.

Trennung der Gruppen. Erste Abtheilung der Tabelle V. b.

Operation I.	Operation II.	Operation III.	Operation IV.	Operation V.
<p>Nachweis der NO₅ und ClO₅.</p> <p>1) Man hat den Körper in Wasser gelöst.</p> <p>Man prüft ihn zuerst auf NO₅ und ClO₅ nach Tab. IV. Iste Gruppe.</p> <p>2) Der Körper ist unlöslich in Wasser.</p> <p>Man prüft ihn zuvörderst nach Tab. IV und durch Mischen mit Cyankalium und Erhitzen, ferner durch Behandeln mit Salzsäure auf Chlorsäure, durch Behandeln mit Schwefelsäure und Brucin oder mit schwefelsaurem Eisenoxyd auf NO₅.</p> <p>Dann löst man erst einen grösseren Antheil der Probe in NO₅ um die übrigen Säuren zu bestimmen.</p>	<p>Trennung der Metallsäuren und der Basen der Vten und VIten Gruppe.</p> <p>Nach dem Nachweise der Säuren Ister Gruppe leitet man in die saure Lösung Schwefelhydrogen, bis nichts mehr gefällt wird. Hierbei fallen alle Basen Vter und VIter Gruppe nebst Arseniger und Arseniksäure heraus. In diesem Niederschlage können dann die Metallsäuren nach Tab. V Gruppe VI bestimmt werden. Die Flüssigkeit enthält die übrigen Säuren, sie wird zur Operation III verwendet.</p> <p>(Wenn andere Metallsäuren vorhanden, z. B. Chromsäure u. Mangansäure, so bleiben diese reducirt in Form von Oxyden in der sauren Flüssigkeit gelöst.)</p>	<p>Trennung der übrigen Basen u. Bindung aller Säuren an Kali.</p> <p>Man erhitzt die Flüssigkeit von Operation II mit kohlen-saurem Kali. Alle Basen der IVten, IIIten und IIten Gruppe fallen heraus, und zwar die ersten als Sulphurete, die andern als Oxyde und die letztern als kohlen-saure Oxyde. Alle Säuren bleiben in Lösung an Kali gebunden, mit Ausnahme geringer Antheile von PO₅ an Eisenoxyd gebunden. (Zugleich fallen die Oxyde des Mangans und Chroms heraus, wenn ihre Säuren in der untersuchten Substanz vorkommen.)</p>	<p>Trennung d. IIten Säuregruppe von dem Kali u. d. Säuren IIIter Gruppe.</p> <p>Die durch Operation III erhaltene alkalische Flüssigkeit, welche die zu bestimmenden Säuren an Kali gebunden enthält, wird mit NO₅ gesättigt u. sauer gemacht, dann mit salpetersaurem Silberoxyd vollkommen ausgefällt. Der gewonnene N. wird auf einem Filter gesammelt und gut ausgewaschen. Er enthält die Glieder der IIten Säuregruppe an Baryt gebunden, und dient zur näheren Bestimmung der einzelnen Gruppenglieder angewendet.</p>	<p>Trennung d. Säuren IIIter Gruppe vom Kali.</p> <p>Die von Operation IV nachbleibende saure Flüssigkeit wird mit Salzsäure behandelt um alles Silber herauszufällen, filtrirt, mit kohlen-saur. Natron gesättigt, bis sie neutral reagirt und dann mit Chlorbaryum-Lösung vollständig ausgefällt. Der gewonnene N. wird auf einem Filter gesammelt und gut ausgewaschen. Er enthält die Glieder der IIIten Säuregruppe an Baryt gebunden, und dient zur näheren Bestimmung der einzelnen Gruppenglieder.</p>

II^{te} Gruppe der Säuren.

Der Niederschlag von Op. IV kann AgCl, AgBr, AgJ und AgCy enthalten; es können in ihm Cl, J und Cy leicht nachgewiesen werden, nicht so das Brom. Daher ist es zweckmässig, nicht den ganzen Antheil der Haloide in der ursprünglichen Flüssigkeit bei Op. IV herauszufällen, sondern dieselbe in 2 Theile zu theilen und jeden Theil auf folgende Weise zu untersuchen.

1) Man thut zu der sauren Lösung Palladiumchlorür, bis zur vollständigen Fällung des Jods. Das gefällte braunschwarze Palladiumjodür löst sich in Chlorwasser und giebt eine ausgezeichnete Reaction mit Chloroform, nicht aber mit Amylon. Nachweis des **Jods**. Die vom Jodpalladium getrennte Flüssigkeit wird mit etwas Chlorwasser behandelt und mit Chloroform geschüttelt. Es erfolgt sogleich eine sehr deutliche Reaction durch eine starke Färbung des Chloroforms in gelbbraunlich. Nachweis von **Brom**.

Diese Proben sind vorzugsweise für Brom geeignet, wobei man auch beiläufig das Jod auf eine unzweifelhafte Weise erkennen kann; sie sind anwendbar, wenn 5% Bromkalium gegen 100 Chlorkalium in einem Gemenge neben Jod und Cyan von ebenfalls 5% vorkommen, in 500facher Verdünnung mit Wasser. Bei einem Procent Brom erfolgt keine Reaction, aber die des Jods ist noch deutlich wahrzunehmen, bei einem Gehalte von 1, 0,5 und 0,25%. In dieser Probenflüssigkeit kann das Chlor nicht mehr bestimmt werden, weil durch die angewendeten Reagentien, durch Chlorwasser und Palladiumchlorür Chlor hingebbracht worden. Man fällt aber in derselben den ganzen Antheil der Haloide mittelst salpetersaurem Silberoxyd, um in derselben später die darin vorkommenden Glieder der IIIten Säuregruppe ausfällen zu können.

2) Im anderen Theile der ursprünglichen Flüssigkeit werden nicht mit einem Male durch salpetersaures Silberoxyd alle Haloide gefällt, sondern die Fällung muss fractionweise mit dem sehr verdünnten Reagens unternommen werden. Die ersten geringen Fällungen sind reines Jodsilber, gelb von Farbe, fast unlöslich in Ammoniak, und sich am Lichte nicht im geringsten schwärzend, wenn man die Filtra, auf welche sie gesammelt worden, ausgebreitet am zerstreuten Lichte trocken lässt. Sie geben mit Chlorwasser nur schwach und damit einige Zeit digerirt, eine Lösung, welche ausgezeichnet schön mit Chloroform reagirt. Aber das Jodsilber zerlegt sich mit Chlorwasser nur schwierig, es wird zwar gebräunt, aber nur oberflächlich, und man kommt nicht dazu, es ganz weiss zu bekommen. Das Chlorjod der Flüssigkeit reagirt nur schwach auf Amylon. Die späteren Fällungen sind noch gelb, bis sich ihnen etwas Chlorsilber beimengt, wo sie sich zu schwärzen anfangen. Sie enthalten Gemenge von Jod und Bromsilber in denen sich aber das Brom nicht leicht nachweisen lässt. So wie schwache Schwärzung des noch gelblichen N. sich einstellt, fällt man den ganzen Gehalt aller Haloide durch das Reagens, sammelt ihn und benutzt die Flüssigkeit zum Nachweis der Säuren IIIter Gruppe. — Der N. wird nach dem Auswaschen mit chlorfreiem Aetzkali gekocht und die Lösung heiss filtrirt. Zu dem Filtrate thut man NO₅. Ein weisser N. deutet auf **Cyan**.

Die vom Cyansilber abgesonderte Flüssigkeit, giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen schneeweißen käsig N., welcher sich auch am zerstreuten Lichte bald schwärzt, und in Ammoniak leicht und vollkommen löst. Ist die Lösung trübe, so enthält der N. noch etwas Jodsilber. Nachweis des **Chlors** *).

*) Diese Trennungsmethode der Haloide kommt selten zur Anwendung, denn gewöhnlich hat man es nur mit Chlor allein zu thun, das sich schon durch folgende Merkmale charakterisirt: a) der N. ist anfangs schneeweiß; beim Schütteln käsig werdend (eine gelbliche Nuance deutet auf Brom, besonders auf Jod), b) es schwärzt sich ausserordentlich schnell selbst am zerstreuten Lichte, c) löst sich leicht und vollkommen in Ammoniak (eine Trübung deutet auf Jod) und d) mit Kali gekocht, die Lösung filtrirt und mit NO₅ gesättigt, giebt keine Trübung (diese zeigt Gegenwart von Cyan an).

Obige fractionirte Fällung stützt sich auf das Factum, dass Jod und Bromkalium das Chlorsilber zersetzen und damit respective in Jod- und Bromsilber der Eigenschaft des Cyansilbers von Kalilösung so zersetzt zu werden, dass sich Silberoxyd und Cyankalium bildet, dieses aber löst einen grossen Antheil unzerlegten Cyansilbers zu einen Doppelsalze auf, das durch freies Kali nicht zersetzt wird. Bei Gegenwart des Chlorsilbers scheint der Zersetzungsact ein complicirter zu sein. Es geht nicht allein Cyansilber, sondern auch Chlorsilber in Lösung und bildet wahrscheinlich ein aus Cyansilber und Chlorsilber bestehendes in Kali lösliches Doppelsalz, denn verdünnt man die Lösung mit vielem Wasser, so scheidet sich ein krystallinisches, weisses Salz aus, das sich am Lichte schwärzt. Auch der durch NO₅ gefällte N. ist nicht reines Cyansilber, sondern muss Chlorsilber enthalten, da es sich ebenfalls am Lichte schwärzt, was übrigens sich einfach aus der Einwirkung der NO₅ auf Cyansilber bei Gegenwart von Chloroform erklären lässt. — Das erwähnte sich krystallisirende Doppelsalz ist möglicherweise sehr complicirt zusammengesetzt und aus KCy, AgCy + KCl, AgCl bestehend. Zu bemerken ist noch, dass das Jodsilber eine der beständigsten Verbindungen des Silbers ist. Es wird am Lichte nicht geschwärzt, von Kalilösung beim Sieden fast gar nicht angegriffen; es geht nur eine Spur von Jod in Lösung und die Verbindung wird nur etwas missfarbig; aber bei Gegenwart von Traubenzucker zersetzt das Aetzkali, indem Silber reducirt wird, die Verbindung, jedoch nicht vollständig. Mit kohlen-saurem Kali bis zum schwachen Rothglühen erhitzt, wird es ebenfalls nur wenig zersetzt. Diese Indifferenz erklärt die Unlöslichkeit des Jodsilbers in Ammoniak. Die Eigenschaft des reinen Jodsilbers am zerstreuten Lichte nicht geschwärzt zu werden, ist ein geeignetes Mittel im Jodkalium geringe Beimengungen von Chlorkalium nachzuweisen, fällt man nämlich die Lösung des Salzes vollständig mit salpetersaurem Silberoxyde, so muss der N. unverändert seine hellgelbe Farbe beibehalten, wenn das Salz rein war, eine geringe Beimengung von Chlor macht ihn am Licht missfarbig. Auch das Bromsilber schwärzt sich am Lichte sehr langsam und nimmt nicht die dunkle Farbe des Chlorsilbers an.

Kohlensäure und Schwefelverbindungen können nicht in dem auf Säuren geprüften, in NO₅ gelösten Körper vorkommen, sie können aber in dem noch ungelösten Körper vorhanden sein, und darin während des Auflösens erkannt werden; es erfolgt dabei Aufbrausen und Gasentwicklung, ohne Geruch, wenn Kohlensäure allein vorkommt, ein Geruch nach HS wenn Schwefelverbindungen zugegen sind, aber nur für den Fall, wenn diese Schwefelverbindungen in Wasser löslich sind und neben anderen unlöslichen Körper als Gemenge im Untersuchungsobjecte vorkommen. Sind aber die Schwefelverbindungen in Wasser unlöslich so wird die NO₅ ihre Gegenwart nicht durch Entwicklung von HS anzeigen, dann muss man zur Salzsäure als Lösungsmittel seine Zuflucht nehmen, die

III^{te} Gruppe der Säuren.

Der N. von Operation V kann SO₃, PO₅, BO₃, FI, SiO₃ enthalten.

1) Man löst den grössten Theil derselben in Salzsäure; bleibt dabei ein weisser unlöslicher Rest (schwefelsaurer Baryt), so beweist dieser die Gegenwart der **Schwefelsäure**.

2) Die Lösung, nachdem sie vom schwefelsauren Baryt gesondert worden, wird in einer Porcellanschale zur Trockene abgedampft; man löst das trockene Salz in salzsäurehaltigem Wasser; ist die Lösung vollkommen klar und durchsichtig, so enthält sie keine Kieselsäure, ist sie aber milchig trübe und setzt einen weissen in Aetzkali löslichen N. ab, dessen Kalilösung mit Salmiak eine gallertartige Fällung giebt, so war **Kieselsäure** vorhanden.

3) Man filtrire die Lösung von der Kieselsäure ab, thue NO₅ hinzu, ein Stück molybdänsaures Ammoniak und erhitze. Es wird sich ein citronengelber N. bilden, zum Beweise, dass **Phosphorsäure** vorhanden war.

4) Eine andere Probe der Flüssigkeit rauche man bis zur Trockene ab, setze etwas concentrirte Schwefelsäure hinzu, darauf etwas Alcohol und trünke mit diesem Gemische einen kleinen Baumwollen-Ballen und zünde ihn an. Brennt der Weingeist mit gelbgrüner Farbe ab, so war **Borsäure** vorhanden.

5) Man nehme eine reservirte Probe des nicht mit Säure behandelten N. von Operation V, also die Barytverbindung aller Säuren der IIIten Gruppe und prüfe sie auf Fluor, nach Tab. II. c. N. 13. Erfolgt die Aetzung des Glasscherbens, so war **Fluor** vorhanden.

Sollte bei Gegenwart von viel Kieselsäure diese Reaction nicht erfolgen, so verfähre man nach Tab. II. c. N. 11. c., erhitze die Probe mit concentrirter Schwefelsäure in der Bleiröhre und thue allenfalls noch etwas pulverförmige Kieselsäure (aus Analysen von Silicaten erhalten) hinzu, nicht aber wie dort Flusspath. Es wird sich dann, wenn Fluor vorhanden war, auf alle Fälle in dem vorgeschlagenen Wasser eine Wolke von sich zersetzendem Fluorkiesel bilden.

In der mit Säuren behandelten Lösung des ursprünglichen N. von Operation V. kann es vorkommen, dass bei geringem Gehalte an Kieselsäure und Fluor weder die eine noch das andere aufzufinden sind, weil sie sich als Fluorkiesel verflüchtigt haben können. Daher muss man für diese Bestimmung einen Antheil, der noch nicht mit Säuren behandelt worden, zurücklassen.

Auch ist es besser aus einem solchen, noch nicht mit Säuren behandelten Antheile auf Borsäure zu reagieren, weil auch diese zwar sehr feuerbeständige Säure, mit den Wasser- und Säuredämpfen in der Lösung zum Theil sich verflüchtigen kann.

Sollte die Phosphorsäure sich in dem Gemenge der Barytsalze der IIIten Säuregruppe, also in dem N. von Operation V nicht nachweisen lassen, was möglicher Weise der Fall sein könnte, wenn viel Eisenoxyd in dem untersuchten Körper vorkäme, bei geringem Gehalte an Phosphorsäure, so hat man diese in dem aufzubewahrenden N. von Operation III aufzusuchen. Man löst ihn in NO₅ erhitzt und thut molybdänsaures Ammoniak hinzu. Selbst in dieser gefärbten Lösung der Oxyde IVter Gruppe wird die Reaction auf Phosphorsäure zu erkennen sein.

dann die Gegenwart solcher Verbindungen, mit wenigen Ausnahmen (HgS, AuS₃, PtS₂), durch Entwicklung von Schwefelhydrogen anzeigen wird.

Kommen die Säuren nicht in Verbindung mit den Basen der 5 letzten Gruppen, sondern nur mit denen der ersten Gruppe oder frei von Basen vor, so wird die Trennung derselben voneinander bedeutend einfacher und man hat dann nur die Operationen I, IV und V anzustellen, zudem vereinfacht sich noch das Verfahren nach Maassgabe der Verminderung der Gruppen und der einzelnen Gruppenglieder.

Es mögen nun einige Beispiele von Untersuchungen complicirter chemischer Präparate hier ihren Platz finden.

Erstes Beispiel. Man hat einen citronengelben, pulverförmigen Körper vor sich. Man erhitzt ihn zuvörderst und bemerkt, dass er sich zum Theil unter Entwicklung weisser, sauer riechender Dämpfe verflüchtigt, indem zugleich ein brauner, nichtflüchtiger Rest zurückbleibt. Nach Tab. I. a und b kann der Körper nicht bestimmt werden. Man geht zu Tab. II. über. Er löst sich in Wasser zu einer gelben, schwach sauer reagirenden Flüssigkeit, hat einen scharf salzigen Geschmack. Seine gelbe Farbe deutet auf ein Eisen, Platin oder Goldsalz. Man geht zu Tab. III. über und reagirt zuerst mit kohl. Kali und erhitzt. Es entwickelt sich sogleich ein Geruch nach Ammoniak, indem zugleich ein gelbbrauner N. entsteht, der die Farbe des reinen Eisenoxydhydrates zeigt. Der Körper enthält also 2 Basen Ammoniak und wahrscheinlich Eisenoxyd. Zuerst überzeugen man sich ob die Voraussetzung, dass der N. aus Eisenoxyd bestehe, richtig sei, durch ein Specialreagens des Eisens durch Ferrocyankalium; dieses zeigt in der That Eisen an. Nun geht man nach Tab. V. zum Aufsuchen anderer Basen über. Op. I. Schwefelhydrogen zu der sauer gemachten Lösung giebt einen weissen N. von Schwefel, der in Säuren unlöslich ist und von Kalilösung schwarz gefärbt wird, also die Reaction von Eisenoxydsalzen. — Abwesenheit der Glieder der Vten und VI. Gruppe; dann Op. II. Schwefelammonium. Es erfolgt ein schwarzer N. — Gegenwart von Gliedern IVter Gruppe, von denen das Eisen schon erkannt ist. Trennung des N. von der Lösung. Diese nach Op. III. mit kohl. Ammoniak behandelt, keine Reaction. — Abwesenheit von Gliedern IIter Gruppe. Endlich Op. IV. Erhitzen von ein paar Tropfen der Lösung auf einem blanken Platinblech — es verflüchtigt sich alles ohne Spur eines nicht flüchtigen Restes. Abwesenheit zweier Glieder der ersten Gruppe des Kali und Natrons, aber das Ammoniak dieser Gruppe ist schon von vorn herein erkannt worden, also keine Basen mehr als Ammoniak und Eisenoxyd das möglicher Weise aber noch andere Glieder der IVten Gruppe enthalten könnte. Kobalt und Nickel können nicht vorhanden sein, denn die Farbe der Lösung spricht nicht dafür, also Mangan oder Zink könnten allenfalls vorkommen. Um diese Voraussetzung zu entscheiden nimmt man eine neue Probe des Salzes in etwas reichlicherer Menge, thut essigsäures Natron hinzu, verdünnt mit Wasser und bringt die Lösung zum Sieden bis alles Eisen sich abgeschieden hat und die Flüssigkeit farblos geworden ist. Man prüft die filtrirte Lösung mit Kali und Schwefelammonium; — es erfolgt keine Reaction. — Abwesenheit von Mangan und Zink. — Es kommt daher kein anderes Glied der IVten Gruppe als bloß Eisen vor, der Körper enthält daher nur 2 Basen Ammoniak und Eisen. Wir haben aber in unserer Folgerung einen Fehler gemacht, wir haben den N. von Operation II nur aus den Gliedern IVter Gruppe bestehend betrachtet, während er in der That auch die der dritten ent-

halten kann. Sollten nicht Chromoxyd und Thonerde in dem Körper vorkommen, welche uns durch den Fehler in der Analyse entgangen sind? — Gegenwart von Chromoxyd ist nicht anzunehmen, dagegen spricht die Farbe des Salzes und des gefällten Eisenoxydes, aber Anwesenheit von Thonerde ist leicht möglich. Wir complotiren also die verabsäumte Operation V. die stets mit N. der IIten Operation vorgenommen werden muss. Wir fällen eine neue Probe mit Schwefelammonium, sammeln den N., waschen ihn aus und digeriren ihn mit Kalilösung, und sondern diese durch Filtriren. Die durchsichtige klare Lösung wird mit concentrirter Salmiaklösung behandelt. — Es erfolgt keine Erscheinung, keine Ausscheidung der gallertartigen durchscheinenden Thonerde. — Man hat nun erst die Gewissheit, dass keine Thonerde vorhanden ist und dass der untersuchte Körper an Basen nur Ammoniak und Eisenoxyd enthält.

Wir gehen nun zur Bestimmung der Säuren über, und da hier für deren Nachweis keine störenden Basen, keine Metallsäuren vorkommen, wie aus der Basenbestimmung zu ersehen ist, so brauchen wir weder Schwefelhydrogen Op. II der Säurentabelle, noch Oper. III Kali anzuwenden, sondern halten uns an Op. I, IV und V in denen die Gruppen der Säuren direct bestimmt werden. Zuerst suchen wir Glieder der ersten Gruppe auf. Wir verwerfen für diesen Fall Indigolösung, zu welcher man gewöhnlich zuerst greift, weil möglicher Weise das Eisen an Chlor gebunden in unserem Körper als Chlorid vorkommen kann, und dieses die Indigolösung entfärbt. Wir vermischen die Lösung mit vieler SO₃, und während sie noch heiss ist, werfen wir ein Paar Kupferspäne in die Proberöhre, welche unsere Lösung enthält. Es erfolgt keine Entwicklung von Stickoxydgas als braungebe Dämpfe. — Abwesenheit von NO₅. Auf Chlorsäure prüfen wir mit Salzsäure. — Es entwickelt sich kein chlorähnlicher Geruch. Abwesenheit der Chlorsäure. Wir gehen zur Operation IV Tab. V, oder zur Gruppe II, Tab. IV. zur Reaction mit salpetersauren Silberoxyde über, nachdem wir unsere Probe mit etwas NO₅ angesäuert haben. Es erfolgt ein weisser käsiger N., welcher sich sehr schnell am Licht graubläulich färbt, in NO₅ unlöslich ist, und sich in Ammoniak sehr leicht löst, indem an Stelle des gelösten weissen Chlorsilbers das durch Ammoniak sich ausscheidende gelbbraune Eisenoxydhydrat tritt. Man hat in den meisten Fällen, wie in diesem nicht nöthig nach den übrigen Gliedern dieser Gruppe zu suchen, es ist also Chlor vorhanden. Man geht zur dritten Gruppe über. Op. V, Tab. V, oder Gruppe III, Tab. IV, salpetersaurer Baryt giebt keinen N. — Abwesenheit der IIIten Säuregruppe. Die Analyse ist beendet. Der Körper enthält Ammoniak, Chlor und Eisen, ist folglich das bekannte officinelle Doppelsalz von Chlorammonium mit Eisenchlorid, das unter dem älteren Namen Flores salis ammoniaci martiales militäre Arzneimittel. Ich habe hier absichtlich diesen etwas langwierigen, aber gründlichen Untersuchungsmodus als Norm für die Untersuchung complicirter Verbindungen aufgestellt, um das in den Tabellen Angeführte an einen concreten Fall anzuknüpfen und den systematischen Gang der Untersuchung nach den Tabellen anschaulich zu machen.

Ein 2tes Beispiel, bei welchem wir uns kürzer fassen wollen. Man hat einen weissen pulverförmigen sehr schweren Körper vor sich. (Anzeichen dass der Körper eine Verbindung eines schweren Metalles sei.) Erhitzt giebt er, ohne zu schmelzen, den Geruch nach Ammoniak, er wird gelbroth und verflüchtigt sich vollständig. Nach Tab. I. b. No. 14. muss der Körper Quecksilberamminchlorid (Mercurius praecipitatus albus) sein.

Beweisführung auf methodischem Wege. Es können in der Substanz, weil sie flüchtig ist, als Basen nur Ammoniak, Quecksilber, oder als Säure Arsen oder die flüchtigen Säuren HCl, NO₅, SO₃ oder CO₂ vorkommen, alle übrigen Bestandtheile sind ausgeschlossen. In Wasser ist der Körper unlöslich, löst sich aber in NO₅. Da er ein complicirter Körper ist, so wird er nach Tab. V untersucht. Man behandelt seine Lösung mit HS, er wird dabei die Reactionen des Quecksilbers zeigen (vide Tab. III. Gruppe V, 2te Abtheilung). Der sich bildende N. ist schwarz, kann also kein Arsen sein, ist flüchtig und daher nichts anderes als Quecksilber. Die von dem Schwefelquecksilber abfiltrirte Flüssigkeit zeigt keine Reaction beim Prüfen mit Schwefelammonium und kohlen-saurem Ammoniak u. ein Paar Tropfen davon auf Platinblech abgedampft lässt nichts zurück, was wir schon im Voraus wissen konnten, da der Körper im Ganzen flüchtig ist (es ist diese Reaction überflüssig). Beim Bestimmen der Säure kommen wir geradezu auf Chlor, denn da wir ihn in NO₅ gelöst haben, so ist es unnütz auf Säuren erster Gruppe zu prüfen. Die Probe auf Säuren dritter Gruppe giebt ein negatives Resultat. Die Bestimmung auf Grundlage des Glühversuchs ist richtig.

Drittes Beispiel. Ein farbloses krystallinisches Salz, nicht sehr schwer (keine Verbindung schwerer Metalle), giebt beim Glühen kein Resultat, schmilzt und trocknet dann bald ein (keine Veranlassung mit Papierschnitzel zu probiren. Tab. I. a. No. 6), ist wahrscheinlich ein Salz der alkalischen Erden oder Alkalien nach No. 6. Tab. I. a. Man behandelt mit Wasser, es löst sich leicht, ist neutral. Man vermuthet einen einfach zusammengesetzten Körper aus einer Base und einer Säure. Diesen reagirt man nach Tab. III und IV zuerst auf die Base. Kali giebt einen weissen N. und beim Erhitzen kein Ammoniak, HS und H₂NS + HS, geben keine Reaction. Die Base gehört zur IIten Gruppe. Wir greifen sogleich nach dem Reagens, das diese Gruppe in 2 Theile theilt, nach SO₃. Es erfolgt keine Reaction. Die Base kann nur Magnesia sein. Bei Bestimmung der Säure schliessen wir gleich die erste Gruppe aus, weil wir beim Glühversuche keine Veranlassung hatten, es für ein salpetersaures oder chlorsaures Salz zu halten. Wir versuchen das Reagens der zweiten Gruppe, da dieses nicht anspricht das der IIIten Gruppe; der N., der entsteht, ist in Säuren unlöslich; die Säure ist Schwefelsäure. Wir bestimmen den Körper als das bekannte Salz, die schwefelsaure Magnesia. Aber wir finden, dass die Krystalle nicht die gewöhnliche Form des käuflichen Salzes, die von nadelförmigen Säulchen hat; die Krystalle sind grösser. Sollte es vielleicht ein Doppelsalz sein, das 2 Basen hat? Diese Base könnte nur zur ersten Gruppe gehören, da alle übrigen nach den schon angestellten Reactionen ausgeschlossen sind. Man nimmt daher eine concentrirte Lösung der Probe, thut einen Tropfen freier Salzsäure hinzu und dann Platinchlorid (Weinsäure darf hier nicht angewendet werden)*). Es erfolgt keine Reaction. Kali ist nicht vorhanden, Ammoniak hat schon die erste Reaction ausgeschlossen, es bleibt nur die Möglichkeit der Gegenwart des Natrons übrig. Dem Nachweis des Natrons ist die Magnesia hinderlich (vide Tab. III. Iste Gruppe Natron). Man muss daher zur Tabelle V seine Zuflucht nehmen und zwar nach der IIIten Abtheilung Gruppe V. die Magnesia trennen. Von der Flüssigkeit, aus der die Mag-

nesia und das Reagens fortgeschafft worden ist, haben wir nur ein Paar Tropfen auf einem Platinblech zu verdampfen, um aus dem nachbleibenden Reste die Gegenwart des Natrons nachzuweisen, da nur Basen der ersten Gruppe neben Magnesia vorkommen können und Ammoniak und Kali nach den früheren Reactionen nicht vorkommen, so kann dieser Rest nur Natron sein, denn bei Abwesenheit desselben, dürfte kein Rest zurückbleiben. Zur Controlle kann man noch auf Natron mit antimonsaurem Kali in der Flüssigkeit reagiren, nachdem man sie mit einem Tropfen Kalilösung alkalisch gemacht hat. Es ist also der Körper ein Doppelsalz von schwefelsaurer Magnesia und schwefelsaurem Natron, das sich manchmal bei der Fabrication der schwefelsauren Magnesia im Grossen bilden soll.

Viertes Beispiel, das eigentlich nicht dem Bereiche der Pharmacie angehört. — Es ist eine Steinart von krystallinischem Gefüge, doch nicht in deutlichen Krystallen, mit deutlichem Blätterdurchgange etwas schillernd, wie Feldspath, von weisser ins Röhliche spielender Farbe. Beim Erhitzen für sich ohne Reagenten zeigt eine Probe keine Erscheinung, mit Schmelzmitteln vor dem Luftrohr erhitzt, lässt sie ein Kiesel skelett und schwache Reaction auf Eisen bemerken; fein zerrieben mit CaFl u. SO₃ in der Bleiröhre erhitzt, giebt der Körper die Kieselreaction. Er wird ein Silicat, wahrscheinlich Feldspath sein. Seine weitere qualitative Analyse kann nicht ohne das Aufschliessungsverfahren bewerkstelligt werden und man bedient sich daher der Methode Tab. II. c. zum Aufschliessen. Bei dieser Operation wird eine ansehnliche Quantität Kieselsäure und eine Lösung erhalten, welche die Basen in Salzsäure gelöst enthält. Da mehrere derselben vorkommen können, der Körper zu den complicirt zusammengesetzten gehört, so muss er nach Tab. V. a. untersucht werden. Man beginnt mit Operat. I, mit Anwendung von Schwefelhydrogen. Es erfolgt ein weisser, in Säuren unlöslicher N., von dem Eisenchlorid herrührend. Er beweist das kein Glied der Vten und VIten Basengruppen vorkommt; man geht zu Operation II, zur Behandlung mit Schwefelammonium über. Es erfolgt ein schwarzer sehr schleimiger N., welcher Glieder der IIIten und IVten Gruppe enthalten kann und zur weiteren Untersuchung bei Seite gestellt wird. Die von diesem getronte Flüssigkeit unterwirft man der Operation III, der Fällung mit kohlen-saurem Ammoniak. Es zeigt sich eine nur geringe Trübung, wahrscheinlich von Kalk herrührend. Man sammelt den geringen N. auf einem Filtrum zur weiteren Untersuchung. Die von diesem N. getrennte Flüssigkeit müsste zur Bestimmung der Basen erster Gruppe der vierten Operation unterworfen werden, da wir aber zum Aufschliessen des Körpers Kali und Natron in das Untersuchungsobject hineingebracht haben, so würde eine derartige Prüfung zu nichts nützen. Die Untersuchung unterbleibt also; doch können wir diese Flüssigkeit zur Entscheidung der Frage benutzen, ob der Körper Magnesia enthalte, da bekanntlich kohlen-saures Ammoniak, in der IIIten Operation angewendet, nicht den ganzen Gehalt der Magnesia herausfällt. Wir machen also die Probe mit dem besten Reagens für Magnesia, mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak. — Es erfolgt keine Reaction. Es ist also kein Magnesia vorhanden. Diese kann jedoch möglicherweise in dem Kalkniederschlag vorkommen.

Wir gehen jetzt zur Untersuchung der beiden N. Op. II und III über. Der erstere ist in bedeutender Quantität vorhanden, schwarz von Farbe und schleimig; wir unterwerfen ihn der Operation VI der Trennung der IIIten Gruppe von der vierten, durch Digestion mit einer concentrirten Kalilösung. Das Meiste wird gelöst und nur ein geringer schwarzer Rest bleibt zurück. Die Lösung ist farblos und giebt mit Salmiaklösung erhitzt, einen gallertartigen farblosen N., der nichts anderes als Thonerde sein kann, diese kann jedoch Spuren von Phosphorsäure enthalten, was durch Behandlung der Lösung derselben in NO₅ mit molybdänsaurem Ammoniak nachgewiesen werden kann. Wir untersuchen nun den schwarzen unlöslichen Rest, das Glied der IVten Gruppe, lösen ihn in Salzsäure und erhalten eine Lösung von der Farbe der Eisenoxydsalze. Durch ein Paar Tropfen NO₅ und Erhitzen verwandeln wir sie in eine Oxydlösung und entfernen den Ueberschuss an Säure durch Abdampfen. Wir vermischen die Lösung des abgedampften Salzes mit einer gehörigen Quantität essigsäuren Natrons und erhitzen zum Sieden. Alles Eisen fällt als basisches Salz heraus und die übrigen Glieder der Gruppe, sind sie vorhanden, bleiben in der farblosen Lösung. Diese vom N. getrennt, untersuchen wir in 2 Proben mit Kali und Schwefelammonium. Es erfolgt aber keine Reaction, was Abwesenheit von Zink und Mangan anzeigt. Es bleibt uns noch übrig den geringen N. der Operation III, den wir für Kalk angesehen haben, zu untersuchen; wir lösen ihn in Salzsäure, eine kleine Probe, davon prüfen wir mit Gyps-lösung (Tab. III. IIte Gruppe), es erfolgt keine Reaction, — also Kalk. Den grösseren Antheil, den Rest neutralisiren wir mit Ammoniak und fällen mit oxalsaurem Ammoniak; der N wird nun bedeutender sein als in der Operation III. Die nun zuletzt zurückbleibende Flüssigkeit proben wir mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak. — Es erfolgt keine Reaction, — also Abwesenheit von Magnesia. Die Analyse ist beendet, das Resultat folgendes: Kieselerde und Thonerde sind Hauptbestandtheile, Eisenoxyd und Kalk Nebenbestandtheile.

Da wir aber wissen, dass Feldspathe auch Bestandtheile der ersten Basengruppe enthalten, so sehen wir die Analyse noch nicht für beendet an, sondern gehen zum Nachweis dieser Basen über.

Bei dieser Gelegenheit bekannt, welche kein Kali und Natron in den zu untersuchenden Körper hineinbringt. Der höchst fein gepulverte Körper wird in einer kleinen flachen Platinschale, mit etwas verdünnter SO₃ befeuchtet, auf einen aus Blei angefertigten Dreifuss gestellt, welcher sich in einer geräumigen Büchse von Blei befindet, dessen Boden einen halben Zoll hoch mit einem Brei überdeckt ist, welchen man aus Flussspathpulver und concentrirter Schwefelsäure angefertigt hat. Die Bleibüchse wird mit einem gutschliessenden Bleideckel verschlossen und die Fugen werden mit einem Gypskitt lutirt. Man stellt das Ganze an einen warmen Ort, in die Nische eines geheizten Ofens auf 2 Tage. Während dieser Zeit wird das Mineralpulver von der gasartig sich entwickelnden Fluorwasserstoffsäure gelöst. Man thut zu dem Inhalte der Platinschale etwas concentrirte Schwefelsäure und erhitzt an freier Luft, um nicht durch die ätzenden Dämpfe des Fluorkiesels belästigt zu werden, bis die überschüssige SO₃ verdampft ist. Den trockenen Rest löst man in salzsäurehaltigem Wasser auf. Aus dieser Lösung fällt man alle übrigen Basen mit kohlen-saurem Ammoniak beim Sieden, und hat nun eine Lösung der Glieder erster Gruppe. Diese wird zur Trockne abgeraucht, der Salzrest stark erhitzt um alles gebildete Ammoniak-salz zu entfernen. Endlich löse man das Salz in wenigem Wasser und bestimme mit Weinsäure oder Platinchlorid das Kali und mit antimonsaurem Kali das Natron. In unserem Falle haben wir nur Kali gefunden. Die Analyse ist nun erst ganz beendet und die analysirte Steinart ist ein Doppelsalz aus kieselsaurer Thonerde mit kieselsaurem Kali mit etwas Eisenoxyd und Kalk, in welchem das erste einen Antheil Thonerde, der andere das Kali vertritt. Es ist also das Mineral, wie wir vermuthet haben, Feldspath.

Diese Beispiele mögen genügen, um ein Bild complicirter Analysen zu geben.

Tabelle VI.

Prüfung von anorganischen Präparaten auf Verunreinigungen und Verfälschungen.

Es bleibt noch übrig, die Anwendung der qualitativen Analyse für diesen Zweck im Allgemeinen zu erörtern. Derartige Untersuchungen sind um so einfacher und leichter, als man gewöhnlich schon im Voraus weiss, mit welchen Substanzen die Präparate verunreinigt oder verfälscht vorkommen. Die allgemeine Regel ist, in gesonderten Proben die verunreinigenden Substanzen, eine nach der andern nach Tab. III und IV durch die zweckmässigsten Reagentien aufzusuchen, und zwar mit solchen Reagentien, welche am feinsten und am meisten charakteristisch wirken. Man wendet dazu theils die in den Tabellen vorkommenden, Gruppenreagentien, theils und häufiger die Specialreagentien an. Schwere Metalle als Salze oder Oxyde in Verbindungen, wo sie nicht vorkommen dürfen, entdeckt man im Allgemeinen durch Schwefelhydrogen und Schwefelammonium und zwar gruppenweise, im Speciellen mit Ferrorycyanium, wie Eisen und Kupfer, oder mit Salzsäure, wie Quecksilberoxyd und Silberoxyd, oder mit Schwefelsäure wie Blei. Beimengungen von Schwefel- und Salzsäure in Verbindungen, die frei von ihnen sein müssen, mit Chlorbaryum und salpetersaurem Silberoxyde, Kieselsäure durch Abdampfen der sauren Lösungen, bis zur Trockene und wieder Auflösen u. s. w., kurz nach dem gewöhnlichen Reactionsverfahren, welches in Tab. III und IV angegeben worden.

Ob wendet man auch hier das Erhitzen an, um flüchtige Verbindungen auf ihre Verunreinigungen oder Verfälschungen mit nichtflüchtigen zu prüfen, z. B. wenn flüchtige Säuren, wie SO₃, NO₅ mit Salzen verunreinigt sind, wobei diese dann zurückbleiben, wenn jene sich verflüchtigen; wenn feste flüchtige Substanzen mit anderen nichtflüchtigen, welche jenen an Farbe und Ausserem Ansehen ähnlich sind, verfälscht werden. z. B. Quecksilberoxyd mit Mennige- und Ziegelmehl, oder Schwefelquecksilber mit Schwefelantimon vermischt werden, was besonders beim Einkauf chemischer Präparate zu bezorgern ist. Auch Verwachsungen durch Unvorsichtigkeit von Seiten der Pharmaceuten selbst, mit ähnlich aussehenden Präparaten sind nicht selten vorgekommen und durch solche Prüfungen entdeckt worden, wie Aethiops martialis mit Mercurius solubilis Hahnemann, wo das Erhitzen sogleich den Fehler aufdeckt. — Als Beispiel möge hier die obige Verfälschung des Quecksilberoxydes mit Mennige und Ziegelmehl näher erörtert werden, um als Norm für ähnliche Fälle der Art, nämlich Gemenge flüchtiger und nicht flüchtiger Körper dienen zu können. — Man erhitzt so lange in einem Porcellantiegel bis nichts Flüchtiges mehr entweicht, dann löse man den Rest in NO₅. Man wird darin nach Tab. V. Blei, Kalk, Eisen und Thonerde finden und einen unlöslichen Rest erhalten, der nach Tab. II. c. geprüft, ein Metall, Eisen und Kieselsäure unzweifelhaft andeuten wird. — Diese Art der Prüfungen so wie die der festen, in Wasser und Säuren unlöslichen Körper sind die schwierigeren, doch können diese mit Hilfe der Tab. V 3, nach vorhergegangenem Aufschliessen, ausgeführt werden.

Es mag nun noch eine Reihe von Körpern tabellarisch geordnet, als Beispiele für derartige leichte Prüfungen und als Norm für dieselben aufgestellt werden und zwar die gebräuchlichsten Reagentien selbst, welche ausser ihrer Anwendung in der analytischen Chemie, wichtige Glieder des Arzneischatzes bilden. Dadurch wird der in den Tabelle bisher nicht erörterte Theil der analytischen Chemie, die Reagentienlehre, wenn gleich nicht in ihrem ganzen Umfange erschöpft, so doch in ihrem wesentlichsten Theile, in der Beurtheilung der Reinheit der Reagentien, zur Anschauung gebracht. Bei den qualitativen wie auch quantitativen Analysen kommt alles auf die Reinheit der Reagentien an, weil ohne diese die Resultate schwankend, oft ganz falsch ausfallen können. Zur Vervollständigung dieser Lehre möge neben ihrer Prüfung auf Reinheit noch ihre Anwendung berücksichtigt werden.

*) Bei dieser Gelegenheit will ich auf eine allgemeine Regel aufmerksam machen: will man in complicirten Verbindungen, ohne vorher Trennungen vorgenommen zu haben, auf Kali reagiren, so darf nur Platinchlorid zur Anwendung kommen, nie Weinsäure, da die Gegenwart der Basen aus andern Gruppen als die der ersten, die Reaction der Weinsäure unsicher machen.

Basen.	Anwendung.	Säuren und Haloid.	Anwendung.	Salze.	Anwendung.
<p>1) Kali (KO, HO) und Natron (NaO, HO).</p> <p>1. Verunreinigt mit <i>Kieselsäure</i>. Man sättigt eine Probe mit HCl, dampft in einer Porzellanschale bis zur Trockene ein. Ist beim Wiederauflösen in Wasser die Lösung trübe, so war SiO₃ vorhanden.</p> <p>2. <i>Thonerde</i>. Man filtrirt die Lösung I. und setzt Ammoniak hinzu. Entsteht nach einiger Zeit eine Absonderung von einem flockigen geringem N., so ist AlO₃ vorhanden (dieser N. kann auch phosphorsaure Thonerde sein).</p> <p>3. <i>Phosphorsäure</i> erkennt man, wenn man die Probe in NO₅ löst und molybdänsaures Ammoniak hinzusetzt; beim Erhitzen zeigt sich ein citronengelber N.</p> <p>4. <i>Schwefelsäure</i>, kommt selten darin vor. Wird durch Chlorbaryum erkannt, das man zu der mit NO₅ sauregemachten Lösung der Probe hinzusetzt, wobei ein weisser unlöslicher N. entsteht.</p> <p>5. <i>Chlor</i>, weist man in der ebenfalls mit NO₅ saure gemachten Lösung mit Silberlösung nach, durch den käsigen, in H₃N löslichen N. von Chlorsilber.</p> <p>6. <i>Metallbeimengungen</i> (Eisen und Kupfer). Ersteres durch Schwefelammonium, letzteres durch HS.</p> <p>2) Ammoniak (H₃N).</p> <p>1. <i>Kalk</i> als Chlorcalcium. Bleibt zurück als weisser Rest, wenn man die Ammoniakflüssigkeit auf einem Uhrglase abdampft. Kann zudem noch mit klesaurer Ammoniak nachgewiesen werden.</p> <p>2. <i>Chlor</i> als jenes Salz oder als Chlorammonium. Man sättigt mit NO₅ und prüft mit Silbersalz.</p> <p>3. <i>Kohlensäure</i>, wenn sie vorhanden ist, giebt mit Kalkwasser eine Trübung.</p> <p>4. <i>Metalloxyde</i> (Kupfer und Zinn). Braune Trübung mit HS.</p> <p>3) Baryt als Barytwasser (BaO, HO).</p> <p>Ist gewöhnlich ganz rein und könnte allenfalls etwas <i>Kalk</i> als Beimengung enthalten. Man fällt allen Baryt mit SO₃ heraus, dann wird die filtrirte Flüssigkeit mit Weingeist gemischt sich trüben (indem sich Gyps abscheidet) und auf Platinblech abgedampft, einen Rest zurücklassen.</p> <p>4) Kalk als Kalkwasser (CaO, HO).</p> <p>Wenn das Kalkwasser nicht aus reinem Kalk dargestellt worden, so enthält es Spuren von <i>Gyps</i> oder <i>Chlorverbindungen</i>.</p> <p>1. Die SO₃ des Gypses weist man mit <i>Chlorbaryum</i> nach.</p> <p>2. Das <i>Chlor</i> mit Silbersalz, wenn man zuvor das Wasser mit NO₅ sauer gemacht hat.</p> <p>5) Quecksilberoxyd (HgO).</p> <p>Es muss ohne sichtbaren Rest vollkommen flüchtig sein. Aus nicht ganz reinem Quecksilber dargestellt, kann es die Verunreinigungen desselben enthalten, namentlich Bleioxyd. Ueber die Prüfung desselben ist schon früher Einiges angeführt.</p> <p>6) Wismuthoxydhydrat (BiO₃, HO).</p> <p>Kommt gewöhnlich ganz rein vor. Könnte allenfalls geringe Beimengungen von folgenden Körpern enthalten.</p> <p>1. <i>Arsenige Säure</i> (Man falle die Lösung I. <i>Antimonoxyd</i> (desselben in NO₅ mit HS und digerire das Schwefelwismuth mit Schwefelammonium; in diesem Schwefelammonium wird man entweder Antimon oder Arsen aufgelöst finden).</p> <p>3. Mit <i>Blei</i>. Man löst das Oxyd in NO₅ und erkennt das Blei durch den N., den verdünnte SO₃ in der Lösung hervorbringt.</p> <p>7) Schwefelammonium (H₄N₂S + S) od. Ammoniumsulfhydrat (H₄N₂HS).</p> <p>Es ist gewöhnlich ganz rein, wenn man zu seiner Darstellung reines Ammoniak und gewaschenes HS anwendet; nur kann es zuviel Ammoniak enthalten, was man daran erkennt, dass es eine Lösung von schwefelsaurer Magnesia fällt, welche von einem gut bereiteten Reagens, das mit HS gehörig gesättigt ist, nicht gefällt wird. Bei längerem Aufbewahren wird es gelb und geht in mehrfach Schwefelammonium über. Dieses gelbe dem farblosen gegenüber, ist für manche Zwecke, namentlich zum Auflösen der Sulphosäuren der Metalle, vorzugsweise in Anwendung zu bringen.</p> <p>8) Schwefelnatrium (NaS) od. Natriumsulphhydrat (NaS, HS).</p> <p>Durch Einleiten von HS in Aetzatronlauge gewonnen, wie das Schwefelammonium als Reagens sich verhaltend.</p>	<p>a) Als Gruppenreagens zur Trennung der IIten Gruppe der Basen von der IVten; b) als Specialreagens, zum Fällen der meisten in Wasser unlöslichen schweren Metalloxyde und zum Ausstreuen des Ammoniaks aus seinen Verbindungen; c) zum Auflösen gewisser gefällter Metalloxyde (vide Anm. 4 zu Tab. III); d) zum Aufschliessen mehrerer Silicate; e) zum Erkennen u. Trennen einiger Metallsalze (namentlich Bleisalze, Chromsaures Bleioxyd von andern, wie von denen der Wismuth).</p> <p>Als Specialreagens a) zur Fällung gefärbter Metalloxyde, wie das Kali, und zum Wiederauflösen einiger derselben (vide Anmerk. 4 zu Tab. III); b) zum Lösen einiger Schwefelmetalle der IVten Gruppe, besond. des <i>As₂S₃</i>; c) zum Neutralisiren saurer Flüssigkeiten um sie im neutralen Zustande prüfen zu können.</p> <p>Man verwendet Barytwasser zur Fällung der SO₃, PO₅, zur Entdeckung der CO₂ in den löslichen kohlensauren Salzen, besonders aber zur Fällung der Magnesia, wenn sie zugleich mit den Basen der Isten Gruppe vorkommt.</p> <p>Das Kalkwasser wird z. Nachweis der Kohlensäure in kohlensauren löslichen Salzen wie Barytwasser benutzt. Zu Unterscheidung eig. organischer Säuren, der Citronensäure von der Weinsäure und Apfelsäure.</p> <p>a) Zur Analyse und z. Verbrönnen v. Cyanmetallen; b) zur Entfernung des Chlors aus dem Chlormagnesium; c) zur Trennung des Nickels vom Kobalt in ihren Cyanverbindungen; d) zum Nachweis von Blausäure u. löslichen Cyanmetallen.</p> <p>Man verwendet das Wismuthoxyd vorzugsweise, um in Kali gelöstes Schwefelarsen durch Erhitzen mit diesem Reagens in eine Lösung von arsenigsaurem Kali umzuwandeln, damit man die Lösung zur Probe von Marsch zum Nachweis des Arsens in gerichtlich medicinischen Fällen anwenden könne.</p> <p>Die Anwendung des Schwefelammoniaks als Gruppen- und Specialreagens ist in der Tabelle III Anmerkung 6 schon gehörig erörtert.</p> <p>Zur Trennung von in Schwefelbasen löslichen Sulphosäuren von Schwefelkupfer, das in Schwefelammonium etwas löslich ist.</p>	<p>1) Schwefelsäure (HO, SO₃). Sie muss frei v. all. nachfolgenden Verunreinigen sein</p> <p>1) <i>Bleioxyd</i>. Wird durch ein Paar Tropfen starker Salzsäure nachgewiesen, wobei eine schwache Trübung entsteht.</p> <p>2) <i>Arsenige Säure</i> wird in der verdünnten Säure durch HS als gelber N. nachgewiesen, besser noch im Marsschen Apparate durch die Arsenflecke, welche sie giebt.</p> <p>3) <i>Salpetersäure</i> und <i>Untersalpetersäure</i>. Man übergießt die in einer Proberöhre enthaltene Säure mit einer Schicht schwefelsaurer Eisenoxydullösung. Diese wird sich an der Grenze, wo sich die Schichten berühren bräunen; oder man mischt zur Säure eine mit Stärkekleister vermischte Jodkaliumlösung. Die blaue Färbung zeigt jene Säuren an. Zur Entfernung dieser, für die Anwendung der SO₃ als Reagens schädlichen Beimengung, mischt man trockene Oxalsäure hinzu. Das Arsen entfernt man durch Erhitzen mit 1/2% trockenem Kochsalz. Die SO₃ muss sich in einem Platintiegel ohne Rest verflüchtigen lassen. Ein Rest, deutet auf Blei, Eisen, Kalk oder Alkali.</p> <p>2) Salpetersäure (HO, NO₅). Kann verunreinigt sein mit:</p> <p>1) <i>Salzsäure</i>, wird durch salpetersaures Silberoxyd nachgewiesen</p> <p>2) <i>Schwefelsäure</i>. Nachweis durch salpetersauren Baryt.</p> <p>3) <i>Alkalien</i>, <i>Natron</i> oder <i>Kali</i>, durch Verdampfen auf Platinblech, wobei dann ein Rest bleibt.</p> <p>3) Salzsäure (HCl). Hat man sie für analytische Zwecke dargestellt, so ist sie stets rein. Die künftliche kann folg. Beimengungen enthalten:</p> <p>1) <i>Schwefelsäure</i>, durch Chlorbar. nachweisbar.</p> <p>2) <i>Freies Chlor</i>, durch Jodkalium und Stärkekleister oder Indigolösung.</p> <p>3) <i>Eisen</i>, durch Rhodankalium (Rüthung).</p> <p>4) <i>Schweflige Säure</i>, kommt diese vor, so ist kein Chlor vorhanden, nachweisbar durch mit Jod gefärbten Stärkekleister, welcher entfärbt wird, oder durch HS, welches die Säure unter Abscheidung von Schwefel trübt.</p> <p>5) <i>Natron</i> wird als weisser Rest zurückbleiben, wenn man d. Säure auf Platinblech verdampft.</p> <p>4) Weinsäure (2HO, C₈H₄O₁₀). Kommt gewöhnlich rein im Handel vor. Spuren von SO₃ entdeckt man durch Chlorbarium.</p> <p>Die Weinsäure wird a) als Reagens für Kali benutzt. Ein Zusatz von Weinsäure zu Lösungen v. <i>Manganoxydul</i>, <i>Eisenoxyd</i> u. <i>Thonerde</i> verhindert die Fällung dieser Oxyde durch Kali und Ammoniak, was für d. quantitative Analyse v. Wichtigkeit ist (es bild. sich dabei Doppelsalze, welche nicht durch Alkalien zerlegt werden).</p> <p>Die Essigsäure dient a) zur Trennung des Schwefelmangans von den Sulphureten der Metalle der vierten Gruppe, m. Ausnahme des Schwefelzinks, das sich ebenfalls darin leicht löst; b) zur Trennung der phosphors. Salze IIter Gruppe von d. Sulphureten der IVten Gruppe, m. Ausnahme des Schwefelmangans und Eisens; c) zur Trennung jener phosphorsauren Salze v. phosphors. Thonerde u. Eisenoxyd, welche unlöslich in Essigsäure sind.</p> <p>Ist ein vortreffl. Reagens auf Barytsalze, indem sie den Baryt fällt, während sie auf Kalk und Strontian nicht wirkt; minder wichtig als Reagens auf Kali.</p> <p>Man wendet es an a) um Chlormetalle von Brom u. Jodmetall. zu unterscheiden; b) um Eisenoxydsalze in Oxydsalze umzuwandl.; c) um Schwefelmetalle aufzulösen, besond. Zinnober; d) um organische Beimengungen, welche störend auf die Reactionen einwirken können, zu zersetzen.</p> <p>a) Zur Erkennung des HS in Mineralwässern; b) der SO₂, von welchen sie entfärbt wird; z. vielen massanalytischen Zwecken.</p> <p>Seine Anwendung ist hinreichend in den Tabellen und den Anmerkungen besprochen worden.</p>	<p>Die Schwefelsäure hat eine sehr ausgedehnte Anwendung a) als Nachweis der 3 Glieder der IIten Gruppe des Baryts, des Kalkes, des Strontians; b) als Specialreagens für Bleioxyd; c) zum Ausstreuen anderer Säuren aus ihren Verbindungen: der NO₅, PO₅, SO₃, HFl, HCl etc.; d) zur Entwicklung des HS.</p> <p>Man bedient sich dieser Säure vorzugsweise a) zum Lösen in Wasser unlöslicher Körper, um sie nach Tab. III prüfen zu können; sie ist weniger störend als die übrigen Säuren bei den Reactionen; b) zum Oxydiren der Körper, zum Lösen der Metalle, ihrer Oxyde und Schwefelverbindungen.</p> <p>Die Salzsäure dient a) zum Lösen in Wasser unlöslicher Körper für die Reaction, besonders der Schwefelmetalle, die dabei durch den Geruch nach HS erkannt werden können; b) zum Erkennen der Hyperoxyde, die damit Chlor entwickeln; c) zum Nachweis von Silber, Quecksilberoxydul und Blei, welche aus ihren Lösungen von ihr gefällt werden; d) zur Erkennung von Spuren Ammoniaks in Gasform.</p>	<p>1) Kohlensaures Kali (KO, CO₂) ist wie Aetzkali zu prüfen.</p> <p>2) Salpetrigrasäures Kali (KO, NO₃). Es enthält stets etwas kohlensaures Kali, muss beim Gebrauch mit 1 gesättigt werden, braust dabei etwas auf. Es muss mit SO₃ unter Aufbrausen NO₂ entwickeln und salpetersaures Silberoxyd weiss fallen. Die Lösung mit ein paar Tropfen Essigsäure erhitzt, wird nach einiger Zeit gelblich gefärbt.</p> <p>3) Antimonsaures Kali (körniges) (KO, SbO₅ + 7aq). Die Lösung muss mit kaltem Wasser durchs Schütteln gemacht werden, und zwar zu jedesmaligem Gebrauche frisch (1 Theil Salz löst sich in 250 Theilen aq.).</p> <p>4) Cyanalkalium (KCy) Liebigsches. Durch Schmelzen von Blutlaugensalz mit KO, CO₂ erhalten. Es muss schneeweiss sein, keine schwarzen Körner von reducirtem Eisen enthalten und möglichst frei von <i>Kieselerde</i> sein. Diese bleibt als unlöslich zurück, wenn man das Salz mit Salzsäure bis zur Trockne abdampft und wieder auflöst. Es darf kein <i>Rhodankalium</i> enthalten, giebt dann mit Eisensalzen, die sauer gemacht sind, eine rothe Reaction.</p> <p>5) Rhodankalium (KC₈S₂). Ist nach den gewöhnlichen Anleitungen dargestellt und aus Alkohol krystallirt stets rein, enthält nur manchmal geringe Spuren von kohlensaurem Kali, das sich durch alkalische Reaction und Aufbrausen mit Säuren verräth.</p> <p>6) Ferrocyanalkalium (2K, Cy + 3aq). Ist genugsam rein für die Anwendung; man könnte es allenfalls durch Umkrystallisiren reinigen. Es kann enthalten etwas <i>KO</i>, <i>SO₃</i> und <i>KCl</i>. Das erste weist man in sehr verdünnten Lösungen durch Barytsalze nach, das andere kann nicht auf die gewöhnliche Weise mit Silbersalzen nachgewiesen werden. Sondern man muss das Cyan vollkommen zerstören, bevor man das Chlor nachweisen will, das Salz mit Salpeter und kohlensaurem Natron verpuffen und dann im Reste das Chlor nachweisen.</p> <p>7) Ferridcyanalkalium (3K 2Cfy). Schöne morgenrothe Krystalle. Die einzige schädliche Beimengung, welche die Anwendung dieses Salzes gefährdet, ist Ferrocyanalkalium, welches seine Gegenwart sogleich durch seine blaue Reaction auf Eisenoxydsalze anzeigt, während das reine Salz dieselben nicht färbt, sondern ihre Lösung nur dunkler braunroth färbt.</p> <p>8) Kohlensaures Natron (NaO, CO₂ + 10aq). Lässt sich sehr leicht durch öfteres Umkrystallisiren aus dem künftlichen Salze rein darstellen, ist wie Aetzatron und Kali besonders auf SO₃ und Cl zu prüfen.</p> <p>9) Phosphorsaures Natron, das 3basische officinelle (2NaO, HO, PO₅ + 24aq). Es muss vollkommen rein sein, durch öfteres Umkrystallisiren erhalten. Das unreine kann enthalten: 1) <i>Schwefelsäure</i> durch Barytsalze aus saurer Lösung nachweisbar, 2) <i>Chlor</i> ebenfalls aus saurer Lösung durch salpetersaures Silberoxyd, 3) <i>Metallbeimengungen</i> durch Schwefelhydrogen nachweisbar.</p> <p>10) Essigsäures Natron (NaO, C₄H₃O₃ + 6aq). Muss farblos nicht brenzlich riechend sein, wird wie N. 9. auf Metallbeimengung, Chlor und Schwefelsäure geprüft.</p> <p>11) Kohlensaures Ammoniumoxyd (2H₄NO, 3CO₂). Muss weiss, nicht empyrreumatisch riechend sein, sich ohne Rückstand verflüchtigen. Dieser kann Chlorcalcium, schwefelsaurer Kalk oder ein Metall sein. Man sättigt mit NO₅, prüft auf Chlor mit Silbersalz, auf SO₃ mit Barytsalz, auf Metall mit Schwefelammonium.</p> <p>12) Oxal-saures Ammoniumoxyd (2H₄NO, C₄O₆ + 2aq). Geglüht darf kein Rest bleiben. dieser kann Kali oder ein Metalloxyd sein, das in der Lösung durch Schwefelammonium erkannt werden kann.</p> <p>13) Molybdänsaures Ammoniumoxyd (N₄NO, MoO₃). Kann Phosphorsäure enthalten und ist dann unbrauchbar. Man löst das Salz in NO₅ und erhitzt, färbt sich die Lösung citronengelb oder entsteht ein so gefärbter N. so ist Phosphorsäure vorhanden.</p> <p>14) Chlorammonium (H₄N, Cl). Muss farblos, geruchlos, leichtlöslich in Wasser und ohne Rest flüchtig sein. Ist es nicht flüchtig, so kann es schwefelsaures Natron, oder Metall enthalten (Kupfer oder Eisen); das erste weist man mit Barytsalzen, das zweite mit Schwefelammonium und Ferrocyanalkalium nach.</p> <p>15) Schwefelsaurer Kalk, Gyps (CaO, SO₃ + 2aq). Als Gypslösung. Man löst aus reinem Chlorcalcium durch SO₃ gefällten Gyps nach dem Auswaschen in Wasser. Sie ist rein.</p> <p>16) Chlorcalcium (CaCl). Es muss weiss sein, vollkommen ohne Trübung in Wasser und Alkohol sich lösen. Mit oxal-saurem Ammoniak gefällt, darf die filtrirte Flüssigkeit auf Platinblech abgedampft und geglüht keinen Rest lassen; bleibt ein Rest, so deutet das auf Beimengung von Kali oder Natron, oder Metall (Eisen); letzteres kann durch Schwefelammonium und Ferrocyanalkalium erkannt werden.</p> <p>17) Fluorcalcium (CaFl). Man wähle dazu farblose durchsichtige gut krystallisirte Exemplare. Kann Kieselsäure enthalten, man erhitzt in einer Bleihöhre mit SO₃ und leitet das Gas in Wasser; bilden sich weisse Flocken so enthält es Kieselsäure, wo nicht, so ist es rein und kann als Reagens benutzt werden.</p> <p>18) Salpetersaurer Baryt (BaO, NO₅). Ist wie das folgende Salz zu prüfen.</p> <p>19) Chlorbaryum (BaCl + 2aq). Es muss neutral reagiren, durch Ammoniak nicht getrübt und durch Schwefelammonium nicht gebraunt werden (enthält dann Eisen). Es muss mit Schwefelsäure gefällt, eine Flüssigkeit geben, welche abgedampft nichts zurücklässt, sonst kann es Kalk, oder Alkalimetalle enthalten.</p> <p>20) Schwefelsaure Magnesia (MgO, SO₃, HO + 6aq). Ist schon früher erwähnt worden, sie darf von Schwefelammonium nicht getrübt werden (Eisenoxyd oder Oxydul). Mit Chlorammonium gemischt von Kali, Ammoniak und phosphorsaurem Natron nicht gefällt werden, auch nicht von oxal-saurem Ammoniak, sonst enthält sie Kalk.</p> <p>21) Schwefelsaures Eisenoxydul (FeO, SO₃, HO + 6aq). Muss möglichst frei von Eisenoxyd sein, kann ausser diesem alle Glieder der isomorphen Magnesiareihe als Beimengung enthalten, nämlich: 1) <i>Kupferoxyd</i>, durch Schwefelhydrogen bräunlicher N., durch Ammoniak blaue Lösung. 2) <i>Zinkoxyd</i>, man fällt die Lösung mit einem Ueberschuss von Aetzkali und filtrirt. In dieser Lösung lässt sich das Zink durch Schwefelammonium nachweisen. 3) <i>Eisenoxyd</i>, erkennt man durch die rothe Färbung, welche Rhodankalium darin erzeugt.</p> <p>22) Eisenchlorid. Muss möglichst neutral sein und kein Oxydulsalz enthalten. Das Oxydul wird durch Ferridcyanalkalium als blauer N. angezeigt.</p> <p>23) Salpetersaures Silberoxyd (AgO, NO₅). Muss vollkommen rein sein, kann jedoch enthalten: 1) <i>Kupfer</i>, wird durch Ferrocyanalkalium erkannt; der weisse N. ist braunröthlich gefärbt. 2) <i>Salpetersaures Kali</i>. Man erhitzt eine Probe auf einem Porcellanschälchen bis zur Reduktion des Ag. Das von diesem abgospülte Aulaugewasser darf nicht alkalisch reagiren und auf Platinblech abgedampft, keinen Rest lassen, der mit SO₃ gemischt die Indigolösung entfärbt. 3) Mit Spuren von <i>Chlorsilber</i>. Es löst sich dann nicht klar, sondern milchig trübe auf.</p> <p>24) Salpetersaures Quecksilberoxydul (Hg₂O, NO₅ + 2aq). Die Lösung muss frei von Oxyd sein, was leicht nachzuweisen ist, wenn man alles Oxydul durch Salzsäure als Calomel fällt; die abfiltrirte Flüssigkeit darf sich mit HS nicht trüben oder bräunen.</p> <p>25) Quecksilberchlorid (HgCl). Ist stets rein.</p> <p>26) Zinnchlorür (SnCl + 2aq). Muss mit Quecksilberchlorid einen weissen oder grauen N. geben, mit SO₃ darf kein N. erfolgen, sonst enthält es Blei.</p> <p>27) Platinchlorid (PtCl₂). Im trocknen Zustande muss es sich ohne Rest in Alkohol lösen. ein gelber Rest deutet Beimengung von Kali oder Ammoniak an; muss ferner neutral sein, nicht freie HCl und NO₅ enthalten; muss frei von Eisen sein, das durch Ferridcyanalkalium angezeigt wird.</p> <p>28) Palladiumchlorür (PdCl).</p> <p>29) Goldchlorid (AuCl₃).</p>	<p>Zum Aufschliessen unlöslich. Körper u. als Gruppenreagens. a) Zum Freimachen des Jods, b) zum Nachweis d. Kobalts.</p> <p>Gutes Reagens für Natron. Der N. muss krystallinisch, nicht flockig sein u. sich erst nach einig. Zeit einstellen. Die Probe darf nicht sauer sein u. nur Glieder der ersten Gruppe enthalten.</p> <p>a) Sehr wichtige Anwendung zur Reduction der arsenigen Säure und des Schwefelarsens zu Metall. b) als Reagens für Oxyde schwerer Metalle, von welchen das Salz mehrere mit eigenthümlichen Farben fällt u. wieder löst, andern nicht löst.</p> <p>Als ausgezeichnetes Reagens für Eisenoxyd, durch die blutrothe Färbung ohne N. (Phosphorsaure Salze und freie PO₅ heben die Reaction auf)</p> <p>Hat eine ausgedehnte Anwendung als Reagens für Oxyde schwerer Metalle, besonders für Eisenoxyd und Kupferoxyd.</p> <p>Es wird vorzugsweise zum Nachweis der Gegenwart des Eisenoxyduls in einer Verbindung angewendet.</p> <p>Als Ersatzmittel für kohlensaures Kali, da es leichter vollkommen Kieselerde frei erhalten werden kann, als jenes.</p> <p>Dient zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung der Magnesia, wenn man Ammoniak zur Hilfe nimmt.</p> <p>a) Wird zur Fällung von Phosphorsäure aus sauren Lösungen benutzt, indem man Eisenchlorid zu Hilfe nimmt. Es fällt alle Phosphorsäure an Eisenoxyd gebunden heraus. b) Zur Trennung des Eisenoxydes von seinen übrigen Gruppengliedern.</p> <p>Zur Fällung all. Gruppen d. Basen, mit Ausnahme der ersten Gruppe, an Stelle des kohlensauren Kali, damit man durchs Verdampfen der nachbleib. Flüssigkeit aus dem Reste oder dessen Nichtvorhandensein auf die Gegenwart oder den Mangel der Glieder erster Gruppe schliessen könne.</p> <p>Das Salz wird nur zur Bestimmung des Kalkes angewendet.</p> <p>Ist ein vortreffliches Reagens für Phosphorsäure und Arsen-säure.</p> <p>Dient a) um durch Ammoniak und Kali fällbare Oxyde, wie Eisenoxydul, Manganoxydul und Magnesia in Lösung zu erhalten, ferner phosphorsaure Magnesia; b) die in Kali gelösten Oxyde, namentlich Thonerde, Chromoxyd und Kieselerde daraus zu fällen.</p> <p>Man wendet es zur Unterscheidung der Baryt-, Strontian- und Kalksalze an.</p> <p>Dieses Reagens ist wichtig für die Bestimmung organischer Säuren.</p> <p>Als Reagens für Kieselerde und Silicate.</p> <p>Beide Reagentien werden als bestes Reagens für SO₃ benutzt, das erste Salz als Gruppenreagens für die Säuren IIIter Gruppe.</p> <p>Wird vorzugsweise mit Hilfe des Ammoniaks zum Fällen von PO₅ und AsO₅ angewendet.</p> <p>Dieses Salz wird a) zum Nachweis der NO₅, b) zur Fällung des Goldes aus seinen Lösungen benutzt.</p> <p>a) Zur Fällung der Phosphorsäure. b) Als Gruppenreagens für organische Säuren.</p> <p>Es ist a) allgemeines Gruppenreagens für die Säuren IIter Gruppe, b) besonders für Chlor, PO₅, AsO₃, AsO₅; c) Unterscheidungsreagens für SbO₃ und SbO₅. Erhitzt man in Kali gelöstes SbO₃ mit dem Reagens und thut Ammoniak hinzu, so entsteht ein schwarzer N.; nicht so beim SbO₅.</p> <p>a) Ist ein gutes Erkennungsmittel von Cyanmetallen beim Erhitzen; b) ein ausgezeichnetes Reagens zu ihrer Analyse. Verdient eine ausgedehnte Anwendung.</p> <p>Reagens für Zinnchlorür.</p> <p>Wird als Reagens für Gold und Quecksilber benutzt.</p> <p>Reagens für Kali und Ammoniak.</p> <p>Vorzügliches Reagens für Jodverbindungen.</p> <p>Reagens für Zinnchlorür.</p>