



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Reaktionen auf trockenem Wege

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

Ausgezeichnete Dienste zur Filtration von sehr feinen Niederschlägen leisten die von Zsigmondy vorgeschlagenen Kollodium-Membranfilter, durch welche die Lösung mit dem Vakuum der Wasserstrahlpumpe abgesaugt wird.

Für die Verarbeitung kleiner Filtrate ist die Verwendung einer einfachen Reagenzglas-Zentrifuge vielfach der Filtration vorzuziehen. Gewöhnlich setzt sich der Niederschlag beim Zentrifugieren so kompakt zu Boden, daß die Flüssigkeit glatt davon abgegossen werden kann. Zur Reinigung wird der Niederschlag mit etwas Waschwasser aufgewirbelt und dann von neuem zentrifugiert. Dies wiederholt man, bis der Abguß aus reinem Waschwasser besteht.

Gute Dienste leistet für diese Zwecke auch eine Mikronutsche, die man sich sehr einfach in der folgenden Weise herstellt: An ein Glasrohr von ca. 7 mm lichter Weite setzt man einen porösen Tropfen mit Hilfe von einem kurzen Stück übergezogenem Gummischlauch an. Die Stirnfläche des Ppropfens bedeckt man mit einem kleinen Scheibchen aus Filterpapier und saugt die Flüssigkeit mit der Wasserstrahlpumpe durch das Rohr ab.

Mit einem solchen Filterrohr läßt sich auch bequem eine Probe von einem geringfügigen Niederschlag aus einer großen Flüssigkeitsmenge entnehmen.

Viel Zeit und Mühe kann man sich dadurch ersparen, daß man sorgfältig darauf achtet, die Niederschläge gut filtrierbar zu erzeugen. Dann sind sie auch gut waschbar und können durch gewöhnliche Filter filtriert werden.

II. Reaktionen auf trockenem Wege.

Diese Reaktionen finden hauptsächlich bei der sogenannten „Vorprüfung“, bei Prüfung der Niederschläge auf Reinheit und bei der Untersuchung der Minerale Verwendung.

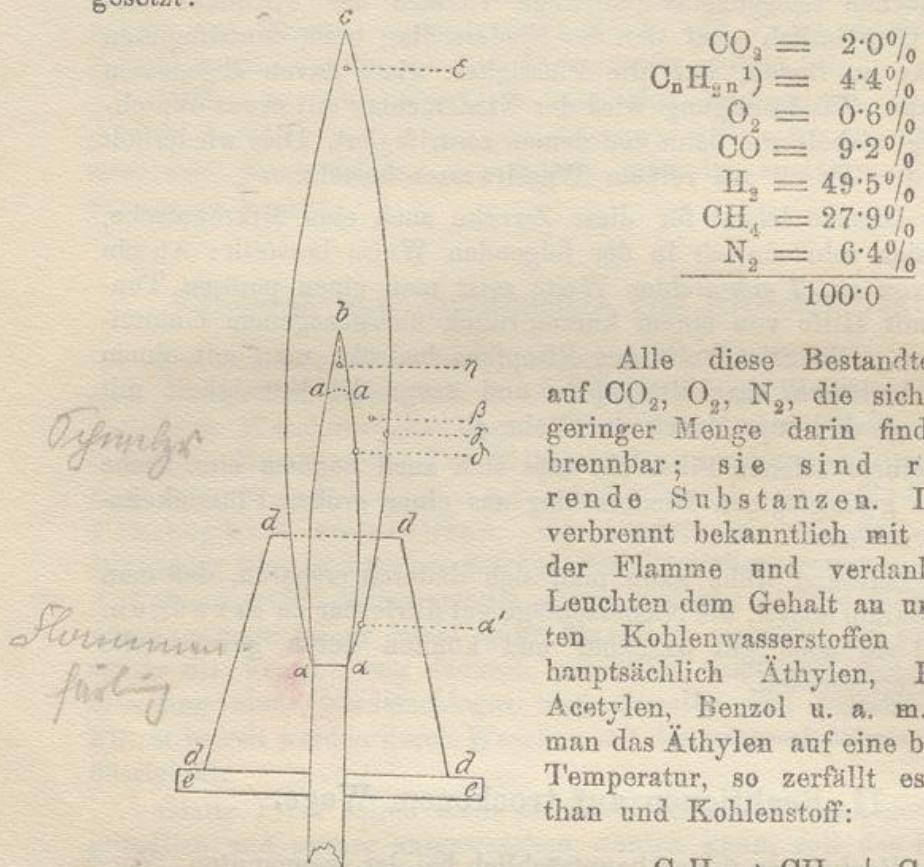
Die wichtigsten Reaktionen dieser Art bestehen in der Prüfung einer Substanz auf:

1. Schmelzbarkeit,
2. Fähigkeit, die nichtleuchtende Gasflamme zu färben,
3. Flüchtigkeit,
4. Verhalten bei der Oxydation und Reduktion.

Zur Ausführung dieser Reaktionen benützt man meistens die nichtleuchtende Gasflamme und es ist zum Verständnis der im folgenden beschriebenen Operationen eine Kenntnis der Zusammensetzung des Leuchtgases und des Wesens der Flamme nötig.

Das Leuchtgas hat überall eine ähnliche Zusammensetzung, abgesehen von kleinen Schwankungen, die bedingt sind durch Verschiedenheiten in der verwendeten Steinkohle und der Temperatur, bei welcher das Leuchtgas bereitet wurde.

Das Zürcher Leuchtgas ist durchschnittlich wie folgt zusammengesetzt:



Alle diese Bestandteile, bis auf CO_2 , O_2 , N_2 , die sich nur in geringer Menge darin finden, sind brennbar; sie sind reduzierende Substanzen. Leuchtgas verbrennt bekanntlich mit leuchtender Flamme und verdankt dieses Leuchten dem Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen (C_nH_{2n}), hauptsächlich Äthylen, Propylen, Acetylen, Benzol u. a. m. Erhitzt man das Äthylen auf eine bestimmte Temperatur, so zerfällt es in Methan und Kohlenstoff:

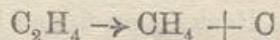


Fig. 1.

welch letzterer glüht und so das Leuchten des Gases bedingt. Wie das Äthylen, so verhalten sich die übrigen ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Alle anderen brennbaren Bestandteile des Leuchtgases brennen mit nichtleuchtender Flamme. Führt man dem Leuchtgas mehr Luft zu, so verbrennt der ausgeschiedene Kohlenstoff und die Flamme wird nichtleuchtend. Die Luftzufuhr wird erzeugt durch

¹⁾ „Unter C_nH_{2n} sind hier verstanden die sogenannten schweren Kohlenwasserstoffe.“ Das sind ungesättigte Kohlenwasserstoffe, welche dem Leuchtgas sein Leuchtvermögen erteilen; sie gehören vorwiegend der Äthylenreihe (C_2H_4 = Äthylen) an. Daneben kommen in geringerer Menge Acetylen (C_2H_2), Benzol (C_6H_6) und deren Homologen vor.

Öffnen der an jedem Bunsenbrenner unten angebrachten Zuglöcher. An einer selchen Gasflamme finden sich nach Bunsen¹⁾ folgende Teile:

Der innere Flammenkegel $\alpha\alpha b$ (Fig. 1), in dem keine Verbrennung stattfindet, weil hier eine zu niedrige Temperatur herrscht. Dieser Teil der Flamme enthält unverbranntes Gas mit ca. 62% Luft gemischt.

Der Flammenmantel $\alpha c \alpha b \alpha$, der von brennendem, mit Luft gemischtem Leuchtgas gebildet wird.

Die leuchtende Spitze (b), welche nicht entsteht, wenn reichlich Luft durch die Zuglöcher zuströmt.

In diesen drei Hauptteilen der Flamme unterscheidet Bunsen folgende sechs Reaktionsräume:

1. Die Flammenbasis. Sie liegt bei α' . Ihre Temperatur ist eine verhältnismäßig sehr niedrige, da das hier verbrennende Gas durch die von unten zuströmende kalte Luft abgekühlt wird und der kalte Rand des Brennerrohres eine erhebliche Menge Wärme abführt. Man benützt diesen Teil der Flamme, um flüchtige Substanzen zu prüfen, auf ihre Fähigkeit die Flamme zu färben. Bei Anwesenheit von mehreren flammenfärbenden Substanzen gelingt es oft, sie der Reihe nach zu erkennen, indem zuerst die Färbung der flüchtigsten Substanz und später die der weniger flüchtigen etc. auftritt, was bei höheren Temperaturen nicht möglich wäre, da alle gleichzeitig verdampfen und so eine Mischfarbe erzeugen würden.

2. Der Schmelzraum liegt bei β , etwas oberhalb des ersten Drittels der ganzen Flammenhöhe, gleichweit von der äußeren und inneren Begrenzung des Flammenmantels entfernt, wo dessen Dicke am beträchtlichsten ist. Da in diesem Raume die höchste Temperatur (ca. 1560° C) herrscht, so benützt man ihn zur Prüfung der Stoffe auf Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit.

3. Der untere Oxydationsraum liegt am äußersten Rande des Schmelzraumes bei γ und eignet sich besonders zur Oxydation der in Glasflüssen aufgelösten Oxyde.

4. Der obere Oxydationsraum bei ε wird durch die obere nichtleuchtende Flammenspitze gebildet und wirkt am kräftigsten bei völlig geöffneten Zuglöchern der Lampé. Man nimmt in ihm die Oxydation umfangreicherer Proben, das Abrösten flüchtiger Oxydationsprodukte und überhaupt alle Oxydationen vor, für welche nicht allzu hohe Temperaturen erforderlich sind.

5. Der untere Reduktionsraum liegt bei δ im inneren, dem dunklen Kegel zugekehrten Rande des Schmelzraumes. Da die reduzierenden Gase an dieser Stelle noch mit unverbrannter

¹⁾ R. Bunsen, Flammenreaktionen, Heidelberg, 2. Aufl., 1886.

atmosphärischer Luft gemengt sind, so bleiben hier manche Substanzen, die in der oberen Reduktionsflamme reduziert werden, unverändert. Dieser Flammenteil gewährt daher sehr wertvolle Kennzeichen, die mit dem Lötrohr nicht erhalten werden können. Er ist besonders geeignet zu Reduktionen auf Kohle und in Glasperlen.

6. Der obere Reduktionsraum wird durch die leuchtende Spitze *b* gebildet, welche über dem dunklen Flammenkegel entsteht, wenn der Luftzutritt durch allmähliches Schließen der Zuglöcher verringert wird. Hat man die leuchtende Spitze zu groß gemacht, so bedeckt sich eine in dieselbe gehaltene, mit kaltem Wasser gefüllte Porzellanschale mit einer Schicht von Kohlenruß, was niemals der Fall sein sollte. Die leuchtende Spitze enthält keinen freien Sauerstoff, ist reich an abgeschiedener Kohle und besitzt daher viel reduzierendere Eigenschaften als die untere Reduktionsflamme. Man benützt sie besonders zur Reduktion von Metalloxyden, die man in Gestalt von Beschlägen auffangen will.

Methoden zur Untersuchung einer Substanz auf trockenem Wege.

1. Prüfung auf Schmelzbarkeit.

Diese Prüfung wird hauptsächlich bei der Untersuchung von Mineralien vorgenommen, indem man ein möglichst feines Splitterchen an einem pferdehaar dicken Platindraht befestigt und in den Schmelzraum bringt. Man beobachtet dann die Probe mit einer Lupe, um zu sehen, ob die Ecken abgerundet sind. Die höchste, in dem Schmelzraum erreichbare Temperatur berechnet sich zu ca. 2300° C.¹⁾ Man wird den Gesamtertrag der Wärme nicht ausnützen können, weil die untersuchten Proben Wärme ausstrahlen. Da die ausgestrahlte Wärmemenge der Oberfläche proportional ist, so ist es evident, daß man die größte Ausnützung der Wärme erhält bei Anwendung von möglichst kleinen Proben und Probekästen. Deshalb der oben erwähnte dünne Platindraht.

Man unterscheidet folgende Hitzegrade:

- | | | | |
|-----------------------|-----------------|----------------------------|----------------------------------|
| 1. Beginnende Rotglut | 525° C | Schmelzpunkt d. Magnesiums | 631° C |
| 2. Dunkelrotglut | 700° C | " | Aluminiums $658\cdot7^{\circ}$ C |
| 3. Hellrotglut | 950° C | " | Silbers $960\cdot5^{\circ}$ C |

¹⁾ Diese Temperatur wird beträchtlich heruntergedrückt durch überschüssige Luft. Sie liegt bei voller Lufzufuhr wenig über 1800° C. (Vgl. Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen.) Meistens wird sie noch niedriger sein infolge der Ausstrahlung von Untersuchungsobjekt und Objekthalter.

4. Gelbglut	1100° C	Schmelzpunkt d. Goldes	1063° C
		", ", Kupfers	1083° C
5. Beginnende Weißglut	1300° C	", ", Nickels	1452° C
6. Volle Weißglut	1500° C	", ", Platins	1755° C

Unter beginnender Rotglut schmelzen
Zinn bei 231.9° C, Wismut bei 271° C, Blei bei 327.4° C, Zink
bei 419.4° C.

2 Prüfung auf Flammenfärbung

Man führt die Substanz (am besten in Form von Chlorid) an einem dünnen Platindraht in die Flammenbasis und geht dann mit der Probe in den Schmelzraum

3 Prüfung auf Flüchtigkeit.

Man erhitzt eine kleine Probe der Substanz in einem trockenen Reagenzglas (Glührohr). Flüchtige Substanzen verwandeln sich hierbei in Dampf (oft ohne vorher zu schmelzen), der sich an den kälteren Gefäßwandungen wieder kondensiert.

4. Oxydationen und Reduktionen.

a) In Glasperlen.

Als Glasmasse wendet man Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10 \text{H}_2\text{O}$) oder Phosphorsalz ($\text{NH}_4\text{NaHPO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$) an. Die Perle wird erzeugt, indem man einen feinen, ca. 3 cm langen Platindraht, der in einer zu einem Glasstab ausgezogenen Glasröhre eingeschmolzen ist (Fig. 1), erhitzt und den heißen Draht rasch in nahe der Flamme gehaltenen Borax oder in Phosphorsalz eintaucht, wobei eine kleine Menge des Salzes an den Draht anschmilzt. Durch Wiedererhitzen und Eintauchen in die Salzmasse erhält man schließlich eine Perle von genügender Größe. Dieselbe sollte höchstens 1.5 mm Durchmesser haben. Niemals mache man ein Öhrchen am Draht, weil so unnötigerweise die Oberfläche vergrößert wird. Es ist nicht zu befürchten, daß die Perle herunterfällt, wenn der Draht in der Flamme horizontal gehalten wird und die Perle nicht zu groß ist. Um die zu prüfende Substanz in die Perle zu bringen, befeuchtet man letztere mit der Zunge und berührt damit die feingepulverte Substanz, wobei eine kleine Menge der letzteren daran haften bleibt. Man bringe lieber zu wenig als zu viel Substanz an die Perle, weil im letzteren Falle die Perle zu dunkel oder ganz undurchsichtig wird. Die Oxydation der Substanz in der Perle geschieht durch Erhitzen in der unteren Oxydationsflamme, die Reduktion meistens durch Erhitzen in dem unteren Reduktionsraum

und Erkaltenlassen im inneren Flammenkegel, um eine nachträgliche Oxydation an der Luft zu vermeiden.

Zum Reinigen der Drähte erzeugt man an denselben eine Boraxperle, erhitzt sie, wie in Fig. 2 a angegeben, nur auf der einen Seite, wobei sie in die entgegengesetzte Richtung längs des Platindrahtes fließt und jede Verunreinigung auflöst. Durch Erhitzen der Perle von der anderen Seite (Fig. 2 b) wird sie nach dem Ende des Drahtes getrieben und durch einen kurzen Ruck abgeschleudert. Nach dreimaliger Wiederholung dieses Prozesses ist der Draht bis auf etwas anhängendes Glas gereinigt, letzteres wird entfernt durch Ausglühen im Schmelzraum, bis die gelbe Natriumflamme völlig verschwunden ist.

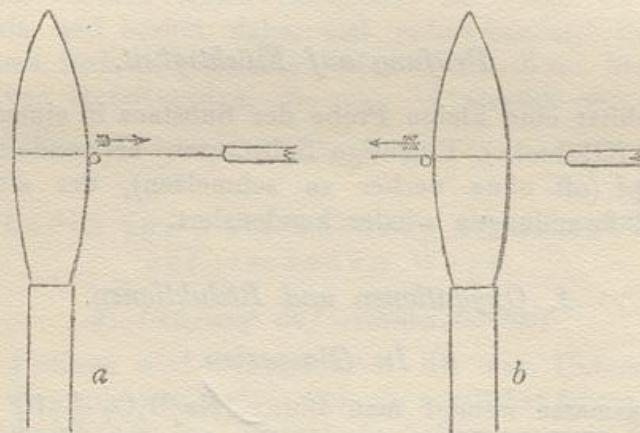


Fig. 2.

b) Reduktion am Kohlensodastäbchen.

Diese äußerst eleganten Reaktionen gehören zu den empfindlichsten, die wir in der analytischen Chemie kennen, und sollten von jedem Anfänger gehörig eingehübt werden. Sie sind deshalb so empfindlich, weil die Reaktion am äußersten Ende eines dünnen Kohlenstäbchens, also in einem Punkte vorgenommen wird, die Probe hat daher keine Gelegenheit, sich auf einer großen Fläche zu verteilen, wie dies bei der gewöhnlichen Reduktion auf der Kohle vor dem Lötrohre der Fall ist.

Zur Ausführung dieser Reaktionen bedarf man kleiner Kohlenstäbchen. Man wendet hiezu gewöhnliche runde Schwefelhölzer an, nicht vierkantige schwedische Streichhölzer, sucht gute geradfasige Hölzer aus und imprägniert sie mit Soda wie folgt: Ein Soda-Kristall ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10 \text{H}_2\text{O}$) wird in der Flamme erhitzt, wobei ein Teil desselben in seinem Kristallwasser schmilzt. Mit dieser flüssigen Soda bestreicht man das Hölzchen bis zu $\frac{3}{4}$ seiner Länge und erhitzt es dann, unter beständigem Drehen um seine Achse, in der

Flamme, bis die Soda schmilzt und in die Kohle eindringt. Beim Entfernen des Hölzchens von der Flamme sollten keine Stellen vorhanden sein, die weiter glimmen. Sollte das der Fall sein, so berühre man sie rasch mit der bereit gehaltenen Soda. So erhält man feste Kohlenstäbchen, welche, ohne durchzubrennen, lange erhitzt werden können.

Zur Ausführung einer Reduktion bringt man eine geringe Menge des zu untersuchenden Körpers mit der gleichen Menge kalzinerter Soda auf die Hand, fügt ein Tröpfchen geschmolzener Kristallsoda hinzu, mischt mittels der Klinge eines kleinen Taschenmessers zu einer gleichförmigen Paste und bringt diese durch Berühren mit dem erwärmteten Kohlenstäbchen an das Ende des letzteren. Nun erhitzt man die Probe zuerst in der unteren Oxydationsflamme, bis sie geschmolzen ist, und geht dann damit in die untere Reduktionsflamme; es findet bald heftiges Aufwallen der Schmelze statt, veranlaßt durch Entweichen der gebildeten Kohlensäure. Sobald die Masse ruhig schmilzt, ist die Reduktion beendet. Man läßt im inneren Flammenkegel erkalten und entfernt dann von der Flamme. Das Metall befindet sich nun am äußersten Ende des Stäbchens in einem Punkte konzentriert. Man bricht daher das Ende des Stäbchens ab, bringt es in einen Achatmörser, übergießt mit wenig Wasser und zerdrückt mit dem Pistill. Die überschüssige Soda geht in Lösung, Kohle schwimmt zum Teil oben auf dem Wasser und das spezifisch schwere Metall sinkt zu Boden. War das Metall Eisen, Nickel oder Kobalt, so läßt es sich mit dem Auge nicht erkennen, wohl aber mit einer magnetischen Messerklinge herausziehen; es bleibt als Bärtschen an letzterer haften, meist noch vermischt mit Kohle. Nun trocknet man durch vorsichtiges Erwärmen der Klinge und streift das Bärtschen zunächst zwischen Zeigefinger und Daumen ab, berührt wieder mit der magnetischen Klinge, an der jetzt das Metall allein haften bleibt. Dieses streift man an ein 3—4 mm breites und 50 mm langes Streifchen Filtrierpapier¹⁾ ab, so daß es dem einen Ende des Streifens möglichst nahe zu liegen kommt, fügt dann mittels eines Kapillarrohres einen Tropfen Salzsäure und einen solchen von Salpetersäure hinzu, erwärmt über der Flamme, bis der schwarze Fleck (das Metall) verschwunden ist, worauf die endgültige Prüfung vorgenommen wird.

Zur Prüfung auf Eisen fügt man einen Tropfen Ferrocyan-kalium hinzu, wobei eine deutliche Berlinerblaubildung die Anwesenheit des Eisens verrät. Zur Prüfung auf Nickel und Kobalt löst man das Metall in Salpetersäure, verdampft die überschüssige Säure, fügt dann einen Tropfen konzentrierte Salzsäure hinzu, wobei das

¹⁾ Man wende das reinste Schleicher- und Schüllsche Filtrierpapier hiezu an, weil das nicht gewaschene gewöhnliche Filtrierpapier manchmal eisenhaltig ist.

Papier bei Anwesenheit von Kobalt blau gefärbt wird; Nickel zeigt höchstens eine äußerst schwachgrünlische Färbung, meistens aber keine. Nun fügt man etwas Natronlauge hinzu und hält die Probe in Bromdampf, wobei sowohl im Falle der Anwesenheit von Nickel als von Kobalt ein braunschwarzer Fleck, infolge der Bildung von Ni(OH)_3 resp. Co(OH)_3 , entsteht.

War aber das Metall ein duktiles, so erhält man es in der Regel als geschmolzenes Metallkorn, welches meist am Stäbchen mit der Lupe erkannt werden kann. Kupfer scheidet sich nicht als Korn, sondern als zusammengesinterte rote Masse ab. Beim Zerdrücken duktiler Metalle im Achatmörser erhält man sie als glänzende Blättchen, welche leicht durch Schlämmen mit Wasser von der spezifisch leichteren Kohle getrennt werden können. Zu diesem Zweck neigt man das Achatmörserchen und spritzt einen Wasserstrahl seitlich auf die Masse, wobei die Kohle aufgewirbelt und fortgespült wird, während das Metall schön blank zurückbleibt. Man bringt es nun auf ein Uhrglas und prüft wie folgt:

Das Metall ist weiß (Pb, Sn, Ag, Pt).

Man behandelt mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure und erwärmt sorgfältig. Blei und Silber lösen sich leicht auf, besonders auf Zusatz von etwas Wasser. Silber wird nachgewiesen durch Zusatz eines Tropfens Salzsäure, wobei weißes Chlor-silber, löslich in Ammoniak, ausfällt. Auf Blei prüft man mit verdünnter Schwefelsäure, wobei weißes Bleisulfat entsteht.

Bleibt das Metall beim Behandeln mit Salpetersäure unverändert, so ist Platin anwesend. Man löst in Königswasser, verdampft zur Trockene, löst in einem Tropfen Wasser und fügt einen Tropfen einer konzentrierten Chlorkaliumlösung hinzu. Ein gelber kristallinischer Niederschlag zeigt Platin an. Wurde das Metall beim Behandeln mit Salpetersäure in weißes, unlösliches Oxyd verwandelt, so ist Zinn zugegen. In diesem Falle löst man ein zweites Metallblättchen in konzentrierter Salzsäure und prüft mit Mercurichlorid oder mittels Wismutoxyd und Natronlauge auf Zinn.

Das Metall ist gelb bis rot (Cu—Au).

Kupfer löst sich leicht in Salpetersäure und die Lösung gibt mit Ferrocyan-kalium einen rotbraunen Niederschlag. Gold löst sich nicht in Salpetersäure, sondern nur in Königswasser. Die verdampfte Lösung scheidet auf Zusatz von Zinnchlorür metallisches Gold von violettblauer Farbe ab.

c) Reduktionen im Glasrohr.

Außer in der Boraxperle und am Kohlensodastäbchen lassen sich Reduktionen im Glasrohr mit Hilfe von metallischem Natrium, Kalium oder Magnesium vornehmen.

So weist man geringe Mengen Phosphorsäure in wasserfreien Salzen wie folgt nach. In ein 3 mm weites und 50 mm langes Glasrohr, das an einem Ende zugeschmolzen ist, bringt man die zu prüfende Substanz und ein kleines (durch Pressen zwischen Fließpapier) von Petroleum befreites und zu einem Zylinder zusammengerolltes Stückchen Kalium oder ein Stück Magnesiumdraht und erhitzt bis zum Erweichen des Glases. Meistens geht die Reduktion unter Feuererscheinung vor sich. Nach dem Erkalten zerdrückt man das Gläschen in einem Porzellanmörser und haucht die Masse an, wobei sich deutlich der Geruch des Phosphorwasserstoffes zu erkennen gibt.

In ähnlicher Weise lassen sich auch die Halogene, der Schwefel und der Stickstoff in organischen Substanzen nachweisen. Siehe diese.

d) Reduktion in der oberen Reduktionsflamme behufs Herstellung von Metall- und Oxydbeschlägen.

Die flüchtigen, durch Wasserstoff und Kohle reduzierbaren Elemente können in diesem Teile der Flamme mit großer Leichtig-

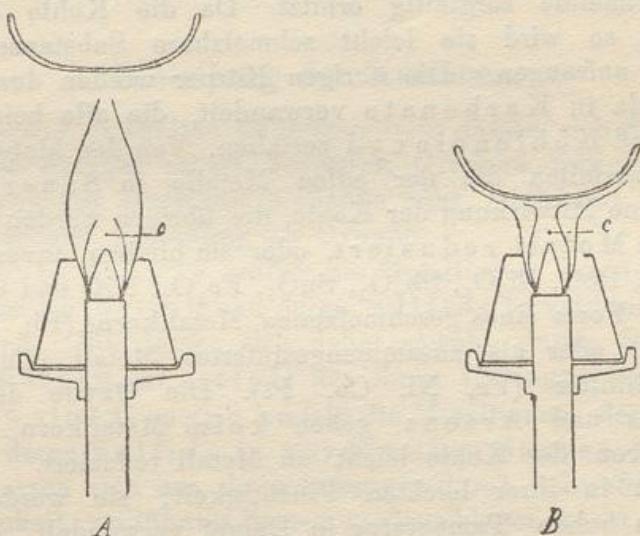


Fig. 3.

keit nachgewiesen werden, so z. B. Arsen, Antimon, Cadmium, Wismut, Selen, Tellur. Man bringt eine kleine Probe der Sauerstoffverbindung der Substanz mittels eines dünnen Asbest-

fädcchens (Platin wird angegriffen) in den oberen Reduktionsraum der kleingeschraubten Gasflamme, wo das Oxyd zu flüchtigem Metall reduziert wird, das durch die Flamme emporsteigt und in der oberen Oxydationsflamme wieder zu Oxyd verbrannt wird. Hält man nun eine mit Wasser gefüllte, außen glasierte Porzellanschale dicht über die Probe, wie in Figur 3 bei *B* angedeutet, so kondensiert sich der Metalldampf und setzt sich in Form eines Metallbeschlagens an die Schale an. Hält man dagegen die Schale etwas oberhalb der oberen Oxydationsflamme (Stellung *A*), so bildet sich ein dünner, oft unsichtbarer Oxydbeschlag auf derselben.

Soll der Metallbeschlag mit einer größeren Menge des Lösungsmittels behandelt werden, wie es für den Nachweis von Selen und Tellur nötig ist, so fängt man das Metall auf einem durch Wasser abgekühlten Reagenzglas auf. In ein zweites etwas weiteres Reagenzglas bringt man das Lösungsmittel, schiebt das mit dem Beschlag versehene Glas hinein und erwärmt, wenn nötig.

e) Reduktionen auf der Kohle vor dem Lötrohr.

Diese werden bei der sogenannten „Vorprüfung“ ausgeführt. Zu diesem Zwecke macht man in einem Stück guter Holzkohle (am besten Lindenholzkohle) mit dem Messer ein kleines Grübchen, in welchem man eine Messerspitze voll der zu prüfenden Substanz mit der doppelten Menge wasserfreier Soda mengt und in der reduzierenden Lötrohrflamme sorgfältig erhitzt. Da die Kohle ein poröser Körper ist, so wird sie leicht schmelzbare Substanzen wie die Alkalien aufsaugen. Die übrigen Körper werden durch die verwendete Soda in Karbonate verwandelt, die alle beim Erhitzen in Oxyd und Kohlendioxyd zerfallen. Von den hinterbleibenden Oxyden zerfallen die der edlen Metalle in Sauerstoff und Metall ohne Mitwirkung der Kohle, die übrigen werden durch diese entweder zu Metall reduziert, oder sie bleiben unverändert. So liefern CuO, PbO, Bi₂O₃, Sb₂O₃, SnO₂, Fe₂O₃, NiO und CoO Metall, entweder in Form eines geschmolzenen Metallkorns (Pb, Bi, Sb, Sn, Ag und Au) oder als zusammengesintertes Metall (Cu) oder als graue Metallflitter (Fe, Ni, Co, Pt). Die Oxyde des Zinks, Cadmiums und Arsens geben kein Metallkorn und doch werden sie von der Kohle leicht zu Metall reduziert. Der Grund hieron liegt in ihrer leichten Flüchtigkeit; sie werden bei der herrschenden hohen Temperatur in Dampf verwandelt, der in der Richtung der Lötrohrflamme fortgetrieben wird, bis er außerhalb der reduzierenden Zone der Flamme in den Oxydationsraum gelangt, in welchem das Metall zu schwer flüchtigem Oxyd verbrennt und sich in Form eines charakteristisch gefärbten Beschlagens außerhalb der Erhitzungszone auf der Kohle ansetzt.

Zink gibt in der Hitze einen gelben Beschlag, der nach dem Erkalten weiß wird, das Cadmium einen braunen, die Oxyde des Arsens einen leicht flüchtigen, weißen Beschlag. Beim Verflüchtigen des Arsens tritt außerdem der charakteristische Knoblauchgeruch auf. Auch die Metalle Blei, Wismut und Zinn geben außer Metallkörnern noch typische Oxydbeschläge.

Ebenso lassen sich Nitrate, Nitrite, Chlorate etc. auf der glühenden Kohle durch die auftretende rasche Verbrennung der Kohle (Verpuffung) erkennen. Das Verpuffen ist nicht zu verwechseln mit einer Dekreption, welche beim Erhitzen von Substanzen eintritt, die flüssige oder gasige Einschlüsse beherbergen, wie Steinsalz, Flußpat etc.; diese werden durch das rasche Verdampfen der eingeschlossenen Flüssigkeit gesprengt und herumgeschleudert.

Manche schwer schmelzbare Körper sickern nicht in die Kohle ein. So liefern kieselsäurereiche Verbindungen, mit der Soda geschmolzen, Perlen, die nur nach anhaltendem Erhitzen ihr Alkali verlieren und unschmelzbares weißes Siliciumdioxyd hinterlassen. Ähnlich verhalten sich Phosphate und Borate, nur hinterlassen diese kein unschmelzbares Oxyd, sondern geschmolzenes Glas. Unschmelzbare weiße Oxyde, wie die des Calcium, Strontium, Magnesium, Aluminium und viele der seltenen Metalle (Auersche Glühmasse), leuchten auffallend stark, und zwar um so stärker, je höher sie erhitzt werden.

Einteilung der Kationen.

Mit passend gewählten Fällungsmitteln lassen sich die Kationen in mehr oder weniger scharf begrenzte Gruppen trennen, wodurch die Auffindung der einzelnen Kationen sehr erleichtert wird. Wir legen die folgende Einteilung zu Grunde.

Die erste Gruppe umfaßt die Metallionen, deren Chloride schwer oder unlöslich und deren Sulfide in verdünnten Säuren unlöslich sind. Sie lassen sich daher sowohl durch Salzsäure als durch Schwefelwasserstoff aus ihren Lösungen fällen.

Die zweite Gruppe umfaßt die Metallionen, deren Chloride löslich und deren Sulfide in verdünnten Säuren unlöslich sind. Sie lassen sich aus ihren Lösungen durch Schwefelwasserstoff, bei Anwesenheit verdünnter Säuren niederschlagen, nicht aber mittels Salzsäure.

Die dritte Gruppe umfaßt die Metallionen, deren Sulfide in verdünnten Säuren löslich, in Wasser und Alkalien unlöslich sind; außerdem noch solche, deren Sulfide durch Wasser hydrolytisch in Schwefelwasserstoff und Hydroxyd gespalten werden. Die Glieder