

Untersuchung auf Molekülverbindungen.

Viele Substanzen haben die Eigenthümlichkeit, sich mit einem Theil des Lösungsmittels zu Molekülverbindungen zu vereinigen. Lässt man zwei zu vergleichende Substanzen der Reihe nach aus verschiedenen Lösungsmitteln krystallisiren, so treten Unterschiede sofort hervor, falls sie nicht identisch sind, und man hat in der Bildung, beziehungsweise Nichtbildung der Molekülverbindungen einen sehr sicheren Anhaltspunkt zur Unterscheidung.

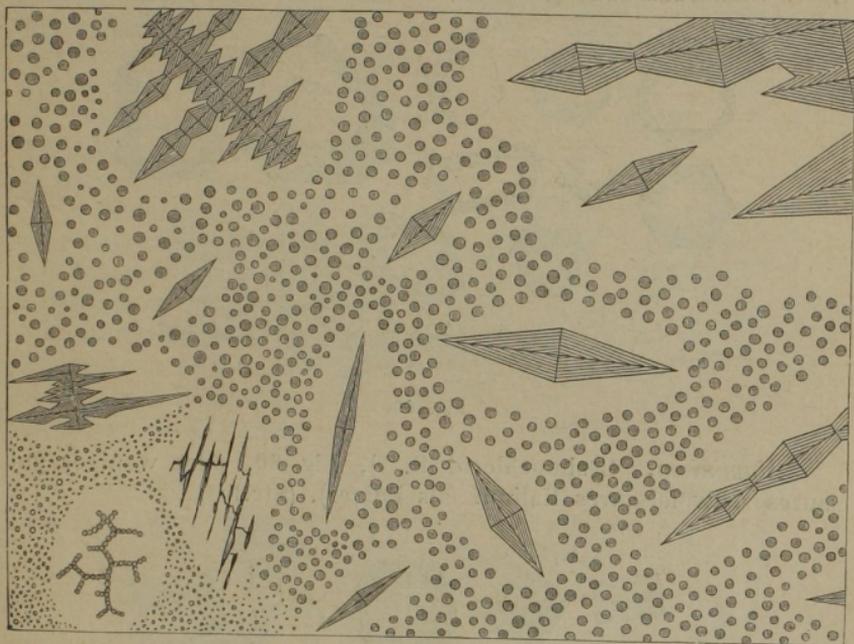


Fig. 59.

Beispiele sind unter den später zu beschreibenden Beispielen wirklicher Anwendung der Methode mehrere enthalten, weshalb sie hier nicht noch einzeln aufgezählt werden sollen.

Untersuchung durch chemische Reaktionen.

Ebenso wie bei der gewöhnlichen chemischen Analyse die Bildung von Niederschlägen, Färbungen etc. beim Zusatz eines Reagens als vortreffliches Erkennungsmittel einer Substanz dient,

kann dies auch beim mikroskopischen Verfahren geschehen. Man wird indess hierzu nur dann das Mikroskop beiziehen, wenn mit demselben mehr erkannt werden kann, als mit bloßem Auge, z. B. ob der Niederschlag einheitlich oder ein Gemenge zweier Niederschläge ist, ob er amorph oder krystallinisch ist, welche Form die Kryställchen im letzteren Falle haben etc. Es sind so die sogenannten »mikrochemischen« Methoden entstanden. Nachfolgend sind als

Beispiele die mikrochemischen Reagentien für einige wichtigere Stoffe zusammengestellt*).

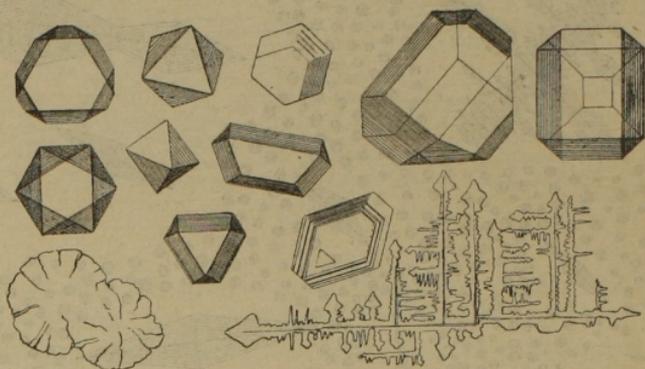


Fig. 60.

Aluminium. Cäsiumchlorid (B.**), Fig. 60, oder weniger gut saures schwefelsaures Kalium (als Pulver). (Str.)

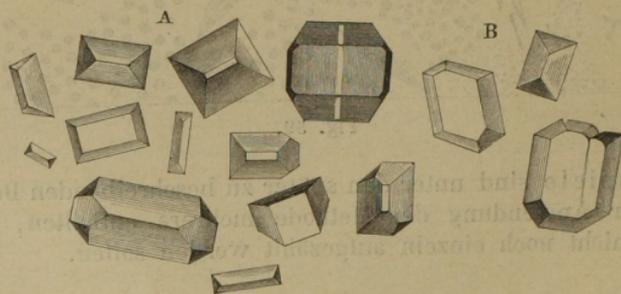


Fig. 61.

*) Vergl. auch Streng in C. W. C. Fuchs, Anleitung zum Bestimmen der Mineralien. Giessen 1890, pag. 63—96.

**) B. bedeutet nach Behrens, Bo. nach Bořický, H. nach Haushofer Str. nach Streng.

Ammonium. Magnesiumsulfat und Natriumsulfat werden zusammen zugesetzt, nachdem zuvor Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion zugesetzt war. (H.) Fig. 64 (aus Harting).

Antimon. Nach Lösung in Salzsäure abgedampft und Wasser mit Körnchen von weinsäurem Baryum und einer Spur Chlorbaryum zugesetzt. Man erwärmt, lässt erkalten und verdunsten. (Str.)

Arsen. Wird nach Oxydation mit Salpetersäure ebenso wie Magnesium mit ammoniakalischer Lösung von $Mg SO_4 + Am Cl$ in der Wärme gefällt. (Str.)

Baryum. Ferrocyankalium oder Brechweinstein. (Str.)

Beryllium. Zusatz von Platinchlorid und Verdunstenlassen im Exsiccator. (H.) Fig. 62.

Blei. Salpetersäure oder Jodkalium, letzteres indess nicht im Ueberschuss. (H.)

Bor. Auflösen in Flusssäure, Abdestillieren des Borfluorwasserstoffs mit Schwefelsäure

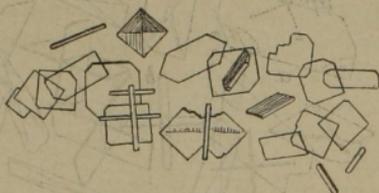


Fig. 62.

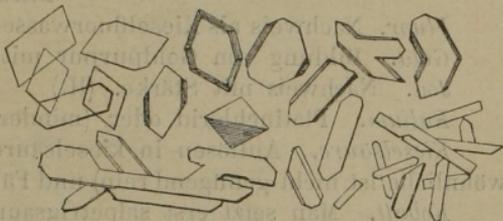


Fig. 63.

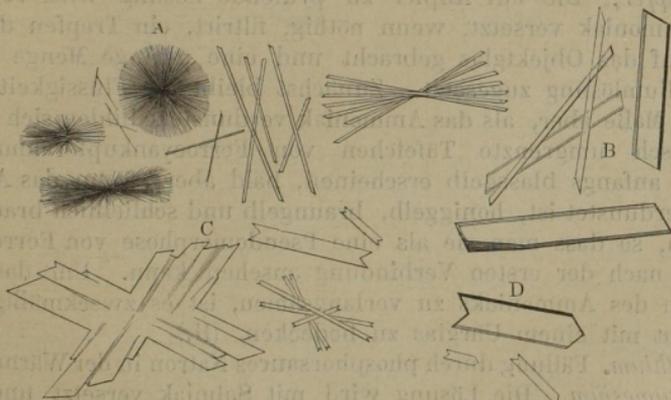


Fig. 64.

und Nachweis desselben im Destillat mit Chlorkalium. (B.) Fig. 63.

Cäsium und Rubidium. Salzsäure Lösung von Zinnchlorür. (Str.)

Calcium. Verdünnte Schwefelsäure und, weniger gut, concentrirte Oxalsäurelösung. (Str.) Fig. 64 (aus Harting).

Cerium. Fällung als Oxalat in der Hitze. (H.) Fig. 65.

Chlor. Silbernitrat, Auflösen des Niederschlags in Salzsäure oder Ammoniak und Verdunstenlassen. (Str.)

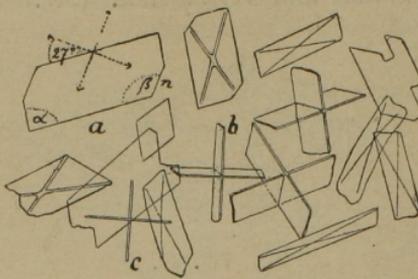


Fig. 65.

Chrom. Man überführt die Verbindung in Alkalichromat durch Schmelzen mit einem Gemenge von Calciumoxyd mit schwefelsaurem und kohlen-saurem Kalium am Platindraht in der oxydirenden Löthrohrflamme. Auflösen in schwach mit Salpetersäure angesäuertem Wasser und Zusatz von Silbernitrat. (H.)

Fluor. Nachweis als Kieselfluorwasserstoff mit Chlornatrium. (H.)

Gold. Bildung von Goldpurpur mit Zinn (Stanniol). (H.)

Jod. Nachweis mit Stärke. (H.)

Kalium. Platinchlorid oder (minder gut) Weinsäure. (H.)

Kieselsäure. Auflösen in kieselsäurefreier Flusssäure (die gewöhnliche ist nicht genügend rein) und Fällern mit Chlornatrium. (Str.)

Kobalt. Man setzt erst salpetrighsaures Kalium zu, dann verdünnte Essigsäure. (Str.)

Kupfer. Die auf Kupfer zu prüfende Lösung wird reichlich mit Ammoniak versetzt, wenn nöthig, filtrirt, ein Tropfen des Filtrats auf das Objektglas gebracht und eine geringe Menge Ferrocyankaliumlösung zugesetzt. Zunächst bleibt die Flüssigkeit klar, in dem Maße aber, als das Ammoniak verdunstet, bilden sich kleine rhombisch umgrenzte Täfelchen von Ferrocyan-kupferammoniak, welche anfangs blassgelb erscheinen, bald aber, wenn das Ammoniak verdunstet ist, honiggelb, braungelb und schließlich braunroth werden, so dass man sie als eine Pseudomorphose von Ferrocyan-kupfer nach der ersten Verbindung ansehen kann. Um das Verdunsten des Ammoniaks zu verlangsamen, ist es zweckmäßig, das Präparat mit einem Uhr-glas zu bedecken. (H.)

Lithium. Fällung durch phosphorsaures Natron in der Wärme. (H.)

Magnesium. Die Lösung wird mit Salmiak versetzt und mit phosphorsaurem Natrium, dem etwas Ammoniak beigemischt ist, in der Wärme gefällt. (H.)

Mangan. Nachweis als mangansaures Kalium durch Schmelzen der Verbindung mit Soda und Salpeter auf dem Platindraht. (H.)

Molybdän. Schmelzen der Verbindung mit dem zehnfachen Volumen eines Gemenges von Salpeter und Kaliumcarbonat, Auflösen in Wasser, Ansäuern mit Salpetersäure und Zusatz einer Spur von Natriumphosphat. (H.)

Natrium. Das beste Reagens ist essigsäures Uranyl, welches indess völlig rein sein muss (durch Fällen von Uranchlorid mit Schwefelammonium und Auflösen des Niederschlags in Essigsäure zu erhalten) und am besten trocken aufbewahrt wird, da es aus manchen Glasflaschen Natrium aufnimmt. Noch empfindlicher ist Magnesium-Uranyl-Acetat. (Str.) Ferner eignet sich pyroantimon-saures Kalium (H.) und Kieselflussssäure. (Bo.) Fig. 66 zeigt Kieselfluornatrium nach Harting.

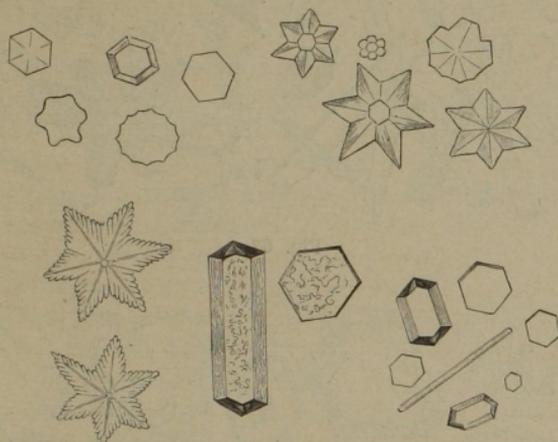


Fig. 66.

Nickel. Zu der concentrirten, von Kobalt auf die vorige Methode (Strohmeyer) befreite Lösung setzt man Ammoniak und lässt dann langsam Natriumsulfocarbonatlösung zufließen. Es entsteht (nach Braun) eine rosenrothe Färbung. (Str.)

Niob und Tantal. Schmelzen in Natron und Auflösen in wenig Wasser. Es bleibt ein krystallinischer Niederschlag der Natronsalze der Columbiansäuren. (H.) Fig. 67 u. 68.

Palladium. Jodkalium erzeugt einen schwarzen Niederschlag. (H.)

Phosphor. Nachweis als Phosphorsäure mit einem ammoniakhaltigen Gemenge von Salmiak und Magnesiumsulfat. Verwechslung mit Arsen möglich. (H.)

Phosphorsäure. Streng*) empfiehlt als Reagens eine salpeter-

*) Min. Mitth. 4876, 467.

saure Lösung von molybdänsaurem Ammonium. Wie Stelzner*) bemerkt, kann indess die Reaktion durch lösliche Silikate, welche den Niederschlag verstärken, gestört werden.

Behrens verwendet Chlormagnesium-Ammonium, welches freilich weniger empfindlich ist.

Platin. Nachweis als Chlorid mit Chlorkalium. (H.)

Quecksilber. Jodkalium.

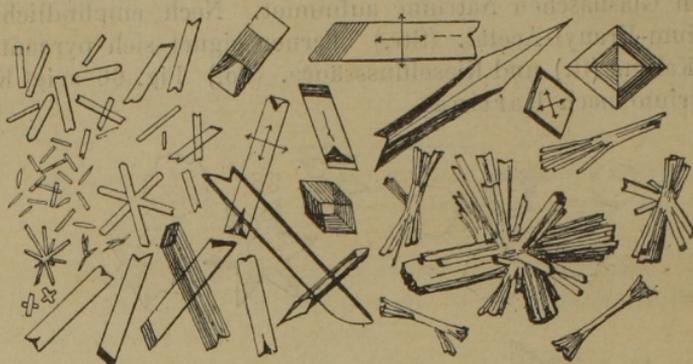


Fig. 67.

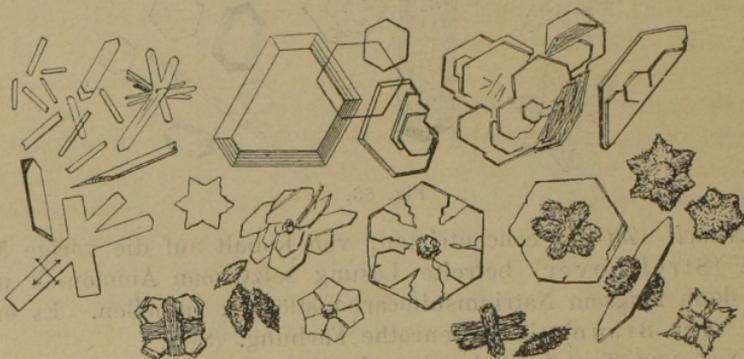


Fig. 68.

Salpetersäure. Barythydrat.

Schwefel. Nach Oxydation desselben mit Salpetersäure zu Schwefelsäure Nachweis mit Chlorcalciumlösung (Str.) oder mit Chlorcäsium und Chloraluminium. (B.)

Schwefelsture. Chlorcalciumlösung. (B.)

*) Neues Jahrb. f. Min. Beilage-Bd. 2, 382.

Selen. Schweflige Säure, es entsteht ein im reflektirten Lichte braunroth erscheinender Niederschlag. (Str.)

Silber. Salzsäure, eventuell Auflösen des Niederschlags in Ammoniak und Verdunstenlassen. (Str.)

Thorium. Oxalsäure oder Kaliumsulfat. (H.) Fig. 69.

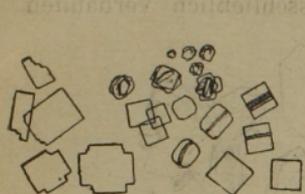


Fig. 69.



Fig. 70.

Uran. Essigsaures Natrium. (B.)

Vanadium. Schmelzen der Verbindung auf Platindraht mit dem 10—12fachen Vol. Salpeter und etwas Soda, Auslaugen in Wasser und Einbringen eines Körnchens Salmiak. (H.) Fig. 70.

Weinsäure. Mit einem Gemenge von Chlorbaryum und Antimonoxyd in salzsaure Lösung zu behandeln. (Str.)

Wolfram. Die fein pulverisirte Verbindung wird mit 4 Theilen rauchender Salzsäure und 1 Theil Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,4) abgedampft, mit warmem Wasser ausgelaugt und dann mit Ammoniak ausgezogen und diese ammoniakalische Lösung zum Verdunsten gebracht, (H.) Fig. 71.

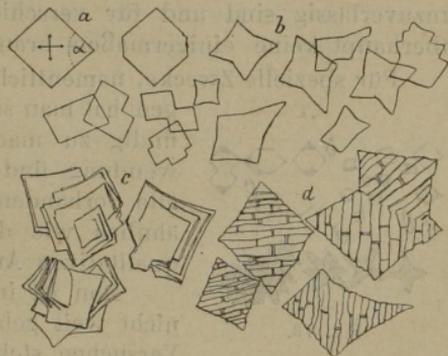


Fig. 71.

Yttrium. Abrauchen mit concentrirter Schwefelsäure, Ausziehen mit Wasser und Verdunstenlassen. (H.) Fig. 72.

Zirkonium. Schmelzen der Verbindung mit Natriumcarbonat auf dem Platindraht 3—5 Minuten lang. Ausziehen mit Wasser und Verdunstenlassen. (H.) Fig. 73.

Zinn. Zinnchlorür giebt mit Platinchlorid eine intensiv rothbraune Färbung. Beim Verdunsten von Zinnchlorid mit Chlorkalium entstehen rhombische Krystalle eines Doppelsalzes. Nach Zusatz

von Salpetersäure entsteht ein Niederschlag des Doppelsalzes von Zinnchlorid und Chlorkalium in regulären Oktaedern. (Str.)

Die aufgezählten Reaktionen gestatten jeweils immer nur das Vorhandensein einer Substanz in einem Gemenge nachzuweisen; falls man also nicht darüber orientirt ist, welche Substanzen etwa in der zu untersuchenden Lösung ausschließlich vorhanden

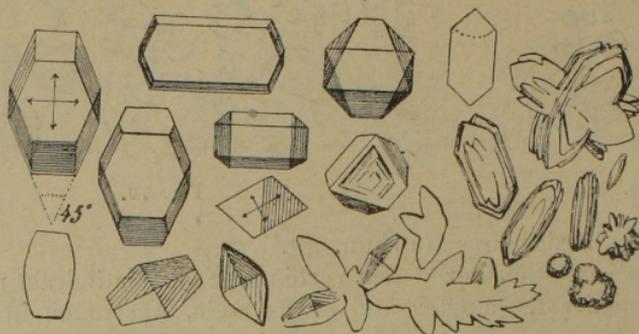


Fig. 72.

sein können, so müsste man nacheinander alle Reaktionen anwenden und hätte auch dann noch keine Gewissheit, da manche derselben unzuverlässig sind und für verschiedene Stoffe, z. B. Cadmium, überhaupt keine einigermaßen brauchbare Reaktion bekannt ist.

Für spezielle Zwecke, namentlich petrographische Untersuchungen hat man sich bemüht, ein Verfahren ausfindig zu machen, welches allgemeine Anwendung finden kann und nach und nach alle vorhandenen Stoffe aufzudecken vermag, ähnlich wie das System der gewöhnlichen qualitativen Analyse.

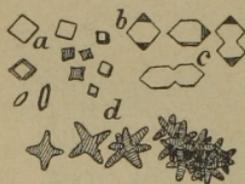


Fig. 73.

Man ist indess in dieser Richtung noch nicht weit gelangt und bei einigen wenigen Versuchen stehen geblieben.

Bořický setzt die zu untersuchende Substanz in einem Tropfen 3—4procentiger Kieselflussssäure auf einen mit geschmolzenem Canadabalsam gefirnisssten Objektträger und lässt den Tropfen verdunsten. Es bleiben dann krystallisirte Fluorsiliciumsalze zurück, aus deren Form sich Schlüsse auf die Natur des darin enthaltenen Metalls ziehen lassen.

Behrens löst die Substanzen, falls sie Kieselsäure enthalten, was bei Mineralien meist zutrifft, in Flusssäure auf und entfernt das Fluorsilicium durch Abdampfen mit Schwefelsäure in kleinen

Platinschälchen. Der Rückstand wird mit Wasser ausgezogen und die noch übrigbleibenden Sulfate von Calcium, Baryum und Strontium wieder in heißer Schwefelsäure gelöst und aus dieser zur Krystallisation gebracht.

Haushofer*) empfiehlt ebenfalls die Anwendung der concentrirten Schwefelsäure zu der mikroskopischen Analyse. Besonders charakteristisch krystallisiren daraus die Sulfate von *Ba*, *Sr*, *Ca* und *Pb*. Ferner sind folgende Reaktionen bemerkenswerth:

Kupfer giebt Täfelchen von hexagonalem oder rhombischem Habitus. Lässt man den Flüssigkeitstropfen mit den Krystallen auf dem Objektglase einige Minuten der Luft ausgesetzt, so nimmt er rasch Wasser auf und die Krystalle zerfließen; bald aber erscheinen an ihrer Stelle die blassblauen flachen Prismen des Kupfervitriols mit ihren unsymmetrischen Formen.

Die Gegenwart verhältnissmäßig untergeordneter Mengen anderer Schwermetalle übt einen wesentlichen Einfluss auf die Ausbildung der Krystalle aus.

Bei *Eisen* bilden sich rhombische Täfelchen von 87° , zuweilen mit abgestumpften Ecken.

Zink giebt flache, manchmal cannelirte Prismen mit schiefer Endigung, gewöhnlich aber an den Enden unsymmetrisch gegabelt und ausgezähnt, nicht selten an die Formen des Gyps erinnernd.

Silber giebt flache rhombische Pyramiden mit spitzem Basiswinkel von 77° .

Arsen giebt scharfe Oktaeder von arseniger Säure.

Antimon flachprismatische Krystalle, welche entweder elliptische oder symmetrisch sechseckige Umrisse besitzen oder in feinen Nadeln erscheinen. Bei fortschreitender Wasseraufnahme des Tropfens erscheinen an ihrer Stelle kleine beiderseits zugespitzte Prismen, welche meist zu sternförmigen Gruppen verwachsen sind.

Borsäure bildet Täfelchen von hexagonalem Habitus, daneben auch prismatische Formen.

*) Sitzb. d. math.-phys. Cl. d. Münch. Akad. 1855, Heft IV, 403.