

## Untersuchung auf Säuren<sup>1)</sup>.

---

Wie die Oxyde lassen sich auch die Säuren durch ihr Verhalten gegen gewisse Gruppenreagentien, nämlich Chlorbaryum, Bleiacetat, Silbernitrat etc. in verschiedene Gruppen bringen, ohne dass es indess möglich ist, die zu den einzelnen Gruppen gehörenden Säuren, nach Art der Oxyde, von einander zu trennen. Die Untersuchung auf Säuren wird im Allgemeinen wesentlich erleichtert, wenn man vorher das Verhalten der trockenen Substanz gegen Schwefelsäure prüft, wodurch das Vorhandensein vieler Säuren leicht constatirt werden kann.

Ist die Untersuchung auf Oxyde der auf Säuren vorausgegangen, so gibt erstere schon Anhaltspunkte, welche Säuren überhaupt vorhanden sein können, indem man nur auf solche Rücksicht zu nehmen hat, welche mit den gefundenen Oxyden Verbindungen eingehen, die in den angewandten Lösungsmitteln löslich sind.

In den meisten Fällen kann man die Lösung der ursprünglichen Substanz zur Untersuchung auf Säuren anwenden, obwohl unter Umständen die Anwesenheit gewisser Metalloxyde den Nachweis der Säuren erschweren oder unmöglich machen kann. Man ist alsdann genöthigt, diese Metalle durch Fällung der Lösung mit Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium etc. vorher zu entfernen.

Ist die auf Säuren zu untersuchende Substanz in Wasser

---

<sup>1)</sup> Den Nachweis organischer Säuren siehe weiter unten.

unlöslich, so schmilzt man das feine Pulver mit dem drei- bis vierfachen Gewichte von Kalium-Natriumcarbonat, kocht die Schmelze mit Wasser aus und untersucht das Filtrat, nach vorherigem Neutralisiren mit Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure oder Essigsäure (siehe auch S. 84). Einzelne Verbindungen (so z. B. die Erdsulfate, Ferrocyanverbindungen, Oxalate) lassen sich durch blosses Kochen mit Natriumcarbonatlösung zersetzen. Letzteres Verfahren wird vorzugsweise zur Untersuchung auf nicht flüchtige, organische Säuren angewandt. Zur Zersetzung nicht löslicher, flüchtige organische Säuren enthaltender Verbindungen lassen sich kaustische Alkalien anwenden. Bewirken diese gleichzeitig eine Fällung, so wird das Filtrat zur Prüfung auf Säuren benutzt.

#### Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure <sup>1)</sup>.

Durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht ein gefärbtes Gas:

**Salpetrige Säure.**  
**Bromwasserstoffsäure.**  
**Bromsäure.**  
**Jodwasserstoffsäure.**  
**Chlorsäure.**  
**Unterchlorige Säure.**

Das auftretende Gas ist farblos:

**Schwefelige Säure.**  
**Thioschwefelsäure.**  
**Schwefelwasserstoff.**  
**Salpetersäure.**  
**Chlorwasserstoffsäure.**  
**Fluorwasserstoff.**  
**Kieselfluorwasserstoff.**  
**Kohlensäure.**

Es entsteht keine Entwicklung von Dampf:

**Schwefelsäure.**  
**Phosphorsäure.**

<sup>1)</sup> Zur Vorprüfung auf Kohlensäure, schwefelige Säure und Thioschwefelsäure (unterschwefelige Säure, Blausäure, salpetrige Säure und Schwefelwasserstoff empfiehlt es sich, einen Theil der trockenen Substanz mit verdünnter Schwefelsäure zu übergiessen und zu erwärmen.

Arsensäure.  
Arsenige Säure.  
Kieselsäure.  
Borsäure.  
Molybdänsäure.  
Wolframsäure.  
Titansäure.  
Selensäure.

#### Verhalten gegen Chlorbaryum.

Aus der mit Chlorwasserstoff- oder Salpetersäure versetzten Lösung werden gefällt:

Schwefelsäure, weiss.  
Selensäure, desgl.  
Kieselfluorwasserstoffsäure, desgl.

#### Verhalten gegen Chlorcalcium.

Aus neutraler Lösung werden gefällt:

Phosphorsäure, weiss,  
Borsäure, desgl.  
Arsensäure, desgl.  
Schwefelige Säure, desgl.  
Kohlensäure, desgl.

Aus neutraler oder essigsaurer Lösung werden gefällt:

Schwefelsäure, weiss.  
Fluorwasserstoffsäure, desgl.

#### Verhalten gegen Silbernitrat.

Aus neutraler Lösung werden gefällt:

Phosphorsäure, gelb.  
Pyro-Phosphorsäure, weiss.  
Borsäure, weiss.  
Chromsäure, rothbraun.  
Arsenige Säure, gelb.  
Arsensäure, rothbraun.  
Schwefelige Säure, weiss.  
Unterschwefelige Säure, weiss, allmählig schwarz werdend.  
Kohlensäure, weiss.

Aus saurer Lösung werden gefällt:

Chlorwasserstoffsäure, weiss.

**Bromwasserstoffsäure**, gelblichweiss.

**Jodwasserstoffsäure**, blassgelb.

**Jodsäure**, weiss.

**Schwefelwasserstoff**, schwarz.

Weder durch Chlorbaryum, noch durch Chlorcalcium oder Silbernitrat werden gefällt:

**Salpetersäure.**

**Salpetrige Säure.**

**Chlorsäure.**

**Unterchlorige Säure.**

### Specielle Reactionen der einzelnen Säuren.

**Schwefelsäure** unterscheidet sich von allen<sup>1)</sup> anderen Säuren durch die Unlöslichkeit des Baryumsalzes in Chlorwasserstoffsäure. Entsteht also in chlorwasserstoffsaurer Lösung durch Chlorbaryum ein weisser Niederschlag, so ist die Gegenwart der Schwefelsäure erwiesen<sup>2)</sup>.

**Schwefelige Säure** erkennt man an dem charakteristischen Geruche, den die Salze beim Erwärmen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure entwickeln.

Kocht man die mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerte Lösung eines Sulfits oder wässrige schwefelige Säure mit *Zinnchlorür*, so entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas, welches nach und nach gelbes Zinnsulfid abscheidet<sup>3)</sup>.

Auf Zusatz von *Zink* und *Chlorwasserstoffsäure* entwickeln schwefelige Säure und Sulfite ebenfalls Schwefelwasserstoffgas<sup>4)</sup>, welches Bleipapier oder mit Silbernitrat getränktes Papier braun bis schwarz färbt.

<sup>1)</sup> Bloss die Selensäure gibt ebenfalls mit Chlorbaryum einen weissen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag. Das Baryumselenat unterscheidet sich von dem Baryumsulfat dadurch, dass es beim Kochen mit concentrirter Salzsäure Chlor entwickelt und schwefelige Säure aus dieser Flüssigkeit rothes Selen ausscheidet.

<sup>2)</sup> Enthält die Flüssigkeit einen grossen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure, so wird auf Zusatz von Chlorbaryum dieses als pulveriger Niederschlag ausgeschieden, welches indess mit dem Baryumsulfat nicht verwechselt werden kann. Auf Zusatz von Wasser verschwindet dieser Niederschlag gänzlich.

<sup>3)</sup>  $3 \text{SnCl}_2 + \text{SO}_2 + 6 \text{HCl} = \text{H}_2\text{S} + 3 \text{SnCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ .

<sup>4)</sup>  $\text{SO}_2 + 3 \text{Zn} + 6 \text{HCl} = \text{H}_2\text{S} + 3 \text{ZnCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ .

In neutraler Lösung eines Sulfits entsteht auf Zusatz von möglichst neutralem *Eisenchlorid* eine braunrothe Färbung, welche beim Kochen verschwindet.

Versetzt man die Lösung eines Sulfits, bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure, mit *Schwefelwasserstoff*, so wird Schwefel ausgeschieden. Die Flüssigkeit enthält alsdann Pentathionsäure.

Der Niederschlag der schwefeligen Säure mit Silbernitrat wird erst beim Kochen geschwärzt, durch welches Verhalten sie sich von der unterschwefeligen Säure, Trithion-, Tetra- und Pentathionsäure unterscheidet.

Neutralisirt man die Lösung eines Sulfits mit Natriumhydrocarbonat und fügt dieselbe zu einer Lösung von *Zinksulfat*, zu welcher man einige Tropfen *Nitroprussidnatrium* gesetzt hat, so entsteht eine rothe Färbung. (Unterschied von der unterschwefeligen Säure.)

**Thioschwefelsäure** (Unterschwefelige Säure)<sup>1)</sup> charakterisirt und unterscheidet sich von allen anderen Säuren des Schwefels durch ihr Verhalten gegen Chlorwasserstoffsäure. Versetzt man die Lösung eines Thiosulfats mit Chlorwasserstoffsäure, so zerfällt die unterschwefelige Säure in Schwefel, welcher sich ausscheidet, und schwefelige Säure, an ihrem Geruch erkennbar.

Der Niederschlag mit *Silbernitrat* wird schon in der Kälte allmählig zersetzt, wobei das Silberthiosulfat in Schwefelsilber übergeht.

Fügt man zu der Lösung eines Thiosulfats eine Lösung von *Chromsäure* und kocht, so bildet sich ein brauner Niederschlag, oder (bei geringen Mengen) eine starkbraune Färbung. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich die Thioschwefelsäure insbesondere von der Pentathionsäure, deren Lösung beim Kochen mit Chromsäure vollständig klar bleibt.

Fügt man zu der neutralen Lösung eines Thiosulfats eine

---

<sup>1)</sup> Die Polythionsäuren und die unterschwefelige Säure sind nur dann zu berücksichtigen, wenn der durch Silbernitrat entstandene Niederschlag entweder in der Kälte oder beim Erwärmen geschwärzt wird.

möglichst neutrale Lösung von *Eisenchlorid*, so entsteht eine violettrothe Färbung, welche rasch verschwindet.

Versetzt man die Lösung eines Thiosulfats mit *Zink* oder besser *Aluminium* und *verdünnter Schwefelsäure*, so entweicht ein Gemisch von Wasserstoff- und Schwefelwasserstoffgas, welches letzteres durch sein Verhalten gegen Bleipapier erkannt werden kann. Ist die Menge von unterschwefeliger Säure äusserst gering, so ist es nothwendig, das Gasmisch längere Zeit auf das Bleipapier einwirken zu lassen. Schwefelige Säure verhält sich ebenso.

**Dithionsäure** (Unterschwefelsäure) wird in ihrer Verbindung mit Baryum (Strontium, Calcium, oder Blei) durch Kochen mit *Chlorwasserstoffsäure* in Baryumsulfat (Strontiumsulfat etc.) zerlegt, unter Entwicklung von schwefeliger Säure.

**Trithionsäure** wird durch *Chlorwasserstoffsäure* in der Kälte nicht zersetzt, erst beim Kochen zerfällt dieselbe (auch ohne Zusatz von Säure) in Schwefelsäure, schwefelige Säure und Schwefel. Das Silbersalz verhält sich wie das der unterschwefeligen Säure.

**Tetrathionsäure** verhält sich beim Kochen und gegen Silbernitrat wie die Trithionsäure. Ammoniakalische Silberlösung erzeugt keine Fällung. (Unterschied von der Pentathionsäure.)

**Pentathionsäure** unterscheidet sich von der Trithion- und Tetrathionsäure dadurch, dass dieselbe aus ammoniakalischer Silbernitratlösung Schwefelsilber ausscheidet. Von allen anderen Säuren des Schwefels, mit Ausnahme der Schwefelsäure, kann sie noch dadurch unterschieden werden, dass sie durch verdünnte Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure nicht zersetzt wird.

Um schwefelige Säure und Thioschwefelsäure *neben löslichen Schwefelverbindungen* nachzuweisen, versetzt man die Lösung mit Zinksulfat, so lange noch ein Niederschlag entsteht, und filtrirt vom Schwefelzink ab. Ein Theil des Filtrates wird mit Nitroprussidnatrium auf schwefelige Säure (siehe oben) geprüft, während man den anderen Theil zur

Prüfung auf Thioschwefelsäure mit Chlorwasserstoffsäure oder Chromsäure versetzt.

**Schwefelwasserstoff**<sup>1)</sup> ist vorzüglich durch sein Verhalten gegen Bleiacetat, Silbernitrat und durch seinen Geruch zu erkennen. Die Schwefelmetalle werden grösstentheils durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas (welches Bleipapier bräunt) zersetzt. Die nicht durch diese Säuren zersetzbaren Sulfide lösen sich meist in Salpetersäure, unter Abscheidung von Schwefel. Mit Natriumcarbonat auf der Kohle geschmolzen geben die Schwefelverbindungen Hepar.

Zur Erkennung ganz geringer Mengen von Schwefelwasserstoff oder einer in Wasser löslichen Schwefelverbindung versetzt man die Flüssigkeit mit *Natronlauge* und fügt *Nitroprussidnatrium* hinzu, wodurch eine violettrothe Färbung entsteht, welche nach einiger Zeit verschwindet.

**Phosphorsäure** (dreibasische) wird aus salpetersaurer Lösung durch *Ammoniummolybdat* als gelbes Ammoniummolybdatphosphat gefällt, in Ammoniak löslich (S. 53).

In einer mit Ammoniak im Ueberschuss versetzten Lösung entsteht, bei Gegenwart von Chlorammonium, auf Zusatz von *Chlormagnesium* (*Magnesiumsulfat*) ein weisser, krystallinischer Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat<sup>2)</sup>. (Siehe Seite 54.)

**Pyrophosphorsäure** wird durch *Silbernitrat* weiss gefällt. Silberpyrophosphat ist in Salpetersäure und Ammoniak löslich.

Ammoniummolybdat bringt keine Fällung hervor. Kocht man die Lösung mit etwas Salpetersäure, so geht die Pyro-

---

<sup>1)</sup> Enthält eine Substanz freien Schwefel, so kann man denselben mit Schwefelkohlenstoff extrahiren. Beim Verdunsten der Lösung krystallisirt der Schwefel (oktaëdrisch) aus.

<sup>2)</sup> Da Arsensäure ebenfalls durch Chlormagnesium gefällt wird (S. 31), so kann man zur Untersuchung auf Phosphorsäure neben Arsensäure nur diejenige Flüssigkeit verwenden, aus welcher das Arsen vorher durch Schwefelwasserstoff ausgefällt wurde.

phosphorsäure in die dreibasische über, welche durch Ammoniummolybdat und Silbernitrat gefällt wird. (Siehe oben.)

Zur Erkennung der Pyrophosphorsäure neben der gewöhnlichen Phosphorsäure versetzt man die Lösung mit Ammoniumnitrat, Ammoniak und Magnesiumsulfat, wodurch die dreibasische Phosphorsäure als Ammonium-Magnesiumphosphat gefällt wird. Nach sechsständigem Stehen filtrirt man vom Niederschlag ab, fügt zu dem Filtrat Silbernitrat und neutralisirt vorsichtig mit Salpetersäure. Bei Gegenwart von Pyrophosphorsäure entsteht ein weisser Niederschlag von Silberpyrophosphat.

**Phosphorige Säure** <sup>1)</sup> erzeugt in *Quecksilberchloridlösung* einen weissen Niederschlag von Quecksilberchlorür. Ist ein Ueberschuss an Säure vorhanden, so entsteht metallisches Quecksilber. Dieses Reagens kann auch angewendet werden, um die phosphorige Säure neben der Phosphorsäure nachzuweisen.

In Berührung mit *Zink* und bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure entwickeln die Phosphite ein Gemenge von Wasserstoffgas mit Phosphorwasserstoff. Nimmt man diese Zersetzung in einem kleinen Kölbchen vor und zündet das getrocknete Gasmisch an (am besten aus einer Platinspitze oder ausgezogenen Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase ausströmend), so brennt das Phosphorwasserstoffgas mit schöner smaragdgrüner Flamme. Die Färbung der Flamme tritt noch schöner hervor, wenn man dieselbe durch Hineinhalten einer flachen Porzellanschale abkühlt.

Von der unterphosphorigen Säure unterscheidet sie sich dadurch, dass sie Kaliumpermanganat und eine Lösung von Jod in Jodkalium nicht entfärbt.

Durch Erwärmen mit Salpetersäure geht die phosphorige Säure in Phosphorsäure über.

---

<sup>1)</sup> Auf phosphorige und unterphosphorige Säure ist nur dann zu prüfen, wenn der durch Silbernitrat entstandene Niederschlag bald schwarz wird. Die Schwärzung rührt von der Bildung metallischen Silbers her, während durch die Einwirkung der Polythionsäuren, so wie der unterschwefeligen Säure, schliesslich stets Schwefelsilber entsteht.



Bei Luftabschluss geglüht, werden die Phosphite zersetzt. Es entweicht ein Gemenge von Wasserstoffgas und (nicht selbst entzündlichem) Phosphorwasserstoff. Der Rückstand enthält alsdann ein pyrophosphorsaures Salz.

**Unterphosphorige Säure** ist vorzüglich durch ihre reducirende Wirkung auf *Silbernitrat* und *Goldchlorid* zu erkennen. *Kaliumpermanganat*, sowie eine Lösung von *Jod* in *Jodkalium*, werden durch dieselbe entfärbt.

Beim Erwärmen mit Salpetersäure geht sie ebenfalls in Phosphorsäure über.

Durch Glühen bei Luftabschluss zersetzen sich die wasserstoffhaltigen Hypophosphite ähnlich wie die phosphorigsauren Verbindungen, jedoch mit dem Unterschiede, dass hierbei ein Gemenge von Wasserstoffgas und selbst entzündlichem Phosphorwasserstoff entweicht.

**Salpetersäure** kann durch ihr Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure und Eisenoxydulsulfat erkannt werden (siehe Kaliumnitrat Seite 48)<sup>1)</sup>.

Zur Erkennung geringer Spuren von Salpetersäure (oder Nitraten) eignen sich vorzüglich folgende Reactionen.

In einer kleinen Porzellanschale löst man eine minimale Quantität von *Brucein* in einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure und fügt dann einige Tropfen der auf Salpetersäure zu prüfenden Flüssigkeit hinzu. Ist die Menge der Salpetersäure nicht allzu gering, so entsteht eine hochroth oder rothgelb gefärbte Flüssigkeit.

Versetzt man Salpetersäure, oder die Lösung eines Nitrates, mit *Phenylschwefelsäure*, welche man durch Lösen von 1 Thl. Phenol in 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure und

<sup>1)</sup> Enthält die Flüssigkeit gleichzeitig Brom- oder Jodmetalle, so kann man die S. 48 angegebene Reaction auf Salpetersäure mit Eisenoxydulsulfat nicht direct benutzen, da durch die Schwefelsäure Jod oder Brom frei werden, welche ähnliche Farbenercheinungen hervorbringen. Man muss alsdann diese Verbindungen auf Zusatz von Chlorwasser zersetzen und das Jod oder Brom durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform entfernen. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit kann zum Nachweis der Salpetersäure dienen.

Hinzufügen von 2 Thln. Wasser erhält, so färbt sich die Flüssigkeit bräunlichroth und wird auf Zusatz von Ammoniak gelb oder grün. Salpetrige Säure verhält sich ähnlich.

Giesst man ungefähr 1 ccm concentrirte Schwefelsäure in ein Uhrglas, fügt das halbe Volumen *Anilinsulfat* (durch Lösen von 1 Thl. Anilin in 5 Thln. verdünnter Schwefelsäure [1 : 6] erhalten) hinzu, befeuchtet nun einen Glasstab mit der auf Salpetersäure zu prüfenden Lösung, fährt mit diesem kreisförmig am Rande durch die Mischung und bläst einige Male über dieselbe, so erscheinen intensiv rothe Kreisbogen oder Striche; nach einiger Zeit nimmt die ganze Flüssigkeit eine rosenrothe Färbung an. Diese Farbenreaction tritt nur dann ein, wenn die Lösung ganz geringe Spuren von Salpetersäure enthält; ist mehr vorhanden, so färbt sich dieselbe carminroth, während bei Anwendung von einem Tropfen reiner Salpetersäure die Farbe zuerst in intensives Roth und darauf in Braunroth übergeht. Salpetrige Säure verhält sich ebenso. (Braun.)

Zur Erkennung von Salpetersäure neben salpetriger Säure erwärmt man die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, bis die salpetrige Säure ausgetrieben ist, und prüft dann auf Salpetersäure, wie oben angegeben.

**Salpetrige Säure** charakterisirt und unterscheidet sich von der Salpetersäure vorzüglich durch ihr Verhalten gegen Jodkalium und Stärkelösung, sowie gegen verdünnte Schwefelsäure. (Siehe Kaliumnitrit S. 47.)

Zur Erkennung von minimalen Mengen von salpetriger Säure, so z. B. zum Nachweis von salpetriger Säure in Brunnenwasser, kann man auch eine grössere Menge der Flüssigkeit, etwa 500 ccm, auf Zusatz von Essigsäure destilliren und das Destillat in mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Jodkaliumstärkelösung leiten. Ist salpetrige Säure vorhanden, so wird der Inhalt der Vorlage schon durch die ersten Tropfen des Destillates blau gefärbt.

Minimale Mengen von salpetriger Säure lassen sich, auch neben Salpetersäure, mit einer Lösung von Fuchsin in Eisessig, nachweisen, welche zuerst eine tief violette, dann blaue und schliesslich gelbe Färbung hervorruft. Man löst in

100 ccm Eisessig circa 0,01 g Fuchsin auf und benutzt etwa 2 ccm der Lösung zur Ausführung der Reaction. Zur Erkennung sehr geringer Spuren von Nitriten verdünnt man die Fuchsinlösung vorher mit etwa dem 10fachen Volumen Eisessig, um die Färbung des Fuchsins zu vermindern. (Jorissen.)

**Chlorwasserstoffsäure** oder Chlormetalle erzeugen in der Auflösung von *Silbernitrat* weisses, flockiges Chlorsilber, unlöslich in Salpetersäure, löslich in verdünntem Ammoniak und Natriumhyposulfit. Aus der Lösung in Ammoniak wird durch Salpetersäure wieder Chlorsilber ausgeschieden.

*Bleiacetat* wird weiss gefällt; das entstandene Chlorblei ist in vielem, heissen Wasser löslich, aus welcher Lösung es beim Erkalten auskrystallisirt.

Auf Zusatz von *concentrirter Schwefelsäure* zum festen Chlormetall entsteht Chlorwasserstoffgas, an seinem stechenden, sauren Geruch erkennbar. Beim Annähern eines mit Ammoniak befeuchteten Glasstabes bilden sich dichte Salmiaknebel.

Mengt man ein Chlormetall mit *Kaliumbichromat* und destillirt aus einer kleinen tubulirten Retorte auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure, so geht Chromoxychlorid über, welches, in Natronlauge aufgenommen, sich unter Bildung von Natriumchromat zersetzt. Das Gelbwerden der Natronlauge beweist demnach die Anwesenheit von Chlorwasserstoffsäure. (Siehe Chlorkalium S. 42.)

**Bromwasserstoffsäure** oder Brommetalle werden durch Silbernitrat gelblichweiss gefällt. Der Niederschlag ist unlöslich in Salpetersäure, in verdünntem Ammoniak sehr wenig löslich.

Kleine Mengen von Bromwasserstoffsäure lassen sich mittelst Chlorwasser und Chloroform nachweisen. (Siehe Bromkalium S. 50.)

Mengt man Brommetalle mit Braunstein und übergiesst mit *concentrirter Schwefelsäure*, so treten braunroth gefärbte Bromdämpfe auf.

**Jodwasserstoffsäure** oder Jodmetalle fallen aus Silbernitrat gelbliches Jodsilber, unlöslich in Salpetersäure und Ammoniak.

Zur Erkennung kleiner Mengen von Jodwasserstoffsäure versetzt man die Lösung mit Kaliumbichromat, verdünnter Schwefelsäure und Chloroform und schüttelt. Das Jod geht hierdurch in das Chloroform über und färbt dieses violettroth. (Siehe Jodkalium S. 49.)

*Concentrirte Schwefelsäure* macht, nach vorherigem Zusatz von *Braunstein*, aus den Jodmetallen Jod frei, welches durch Erwärmen der Flüssigkeit in Form violettrother Dämpfe verflüchtigt wird (S. 48).

*Chlorwasserstoffsäure neben Bromwasserstoffsäure.* Um ein Chlormetall neben Brommetall sicher nachzuweisen, mengt man mit Kaliumbichromat und destillirt mit concentrirter Schwefelsäure, wie oben angegeben. Brom wird wie gewöhnlich durch Versetzen eines anderen Theils der Lösung mit Chlorwasser und Schütteln mit Chloroform nachgewiesen (S. 50).

Man kann auch die Lösung mit Essigsäure versetzen und auf Zusatz von Bleisuperoxyd kochen, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Brom riecht und nach dem Absitzen völlig farblos ist. Das Brom wird hierdurch vollständig verflüchtigt, so dass man in der filtrirten Lösung die Chlorwasserstoffsäure direct mit Silbernitrat nachweisen kann. (Vortmann.)

*Chlor- neben Jodwasserstoffsäure* lässt sich wie Chlor- neben Bromwasserstoffsäure mit Kaliumbichromat und concentrirter Schwefelsäure oder auch durch Kochen mit Bleisuperoxyd und Essigsäure nachweisen. Man verfährt wie vorhin. Das Jod wird theils als solches verflüchtigt, theils in unlösliches Bleijodat umgesetzt.

Jodwasserstoffsäure weist man nach, indem man die ursprüngliche Lösung mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure versetzt.

Zur Erkennung von *Jodwasserstoffsäure neben Brom- und Chlorwasserstoffsäure* fügt man rauchende Salpetersäure hinzu und schüttelt mit Chloroform. Das Jod gibt sich durch violette Färbung der Chloroformschicht zu erkennen.

*Brom- neben Jodwasserstoffsäure.* Man fügt zu der ver-

dünnten Lösung Chloroform<sup>1)</sup> und dann so viel Chlorwasser, bis das ausgeschiedene und in Chloroform gelöste Jod in Jodsäure übergeführt ist. Die violette Farbe des Chloroforms verschwindet vollständig und geht, bei Gegenwart von Brom, in die gelbe oder orangerothe Färbung über (S. 50).

*Chlor-, Brom-, Jod- und Cyanwasserstoffsäure*<sup>2)</sup>. Um erstere Säuren neben Cyanwasserstoffsäure nachzuweisen, versetzt man die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung mit Silbernitrat. Der Niederschlag wird filtrirt, ausgewaschen, getrocknet und geglüht, wodurch das Cyansilber in metallisches Silber übergeführt wird, während die übrigen Silberverbindungen unzersetzt zurückbleiben. Man schmilzt den Rückstand mit Natriumcarbonat und laugt die Schmelze mit Wasser aus. Die wässrige Lösung kann alsdann auf Chlor, Brom und Jod geprüft werden.

Zur Erkennung von *Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure neben Schwefelwasserstoff* bzw. *Sulfiden* versetzt man die Flüssigkeit mit ammoniakalischem Wasserstoffsperoxyd und erhitzt zum Kochen, wodurch aller Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt wird.

*Salpetersäure* weist man *neben Brom- und Jodwasserstoffsäure* nach, indem man die Lösung mit schwefelsaurem Silber fällt und das Filtrat auf Salpetersäure prüft.

**Fluorwasserstoffsäure** kann vorzüglich durch das Verhalten der trockenen Substanz gegen concentrirte Schwefelsäure, auf Zusatz von Kieselsäure erkannt werden. (Siehe Fluorcalcium S. 36.)

**Chlorsäure** zerfällt in ihren Verbindungen, auf Zusatz von concentrirter Chlorwasserstoffsäure, in Wasser und Chlorgas. (Unterschied von der Ueberchlorsäure.) Concentrirte Schwefelsäure entwickelt aus den Chloraten grünelbes Unterchlorsäuregas, wobei namentlich beim Erwärmen starke Verpuffungen eintreten können. Der Versuch darf daher nur mit kleinen Mengen Substanz angestellt werden.

<sup>1)</sup> Reagirt die zu prüfende Flüssigkeit alkalisch, so versetzt man vorher mit Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction.

<sup>2)</sup> Den Nachweis der Cyanwasserstoffsäure siehe S. 36.

Durch Glühen gehen die Chlorate, unter Sauerstoffentwicklung, in Chlormetalle über. Auf der Kohle vor dem Löthrohr erhitzt, verpuffen dieselben.

*Kaliumpermanganat* wird durch Chlorate nicht entfärbt. (Unterschied von der chlorigen Säure und Ueberchlorsäure.)

Vermischt man auf einem Uhrglas einen Cubikcentimeter concentrirte Schwefelsäure mit der Hälfte Anilinsulfat (durch Lösen von 1 Theil Anilin in 5 Theilen verdünnter Schwefelsäure, 1:6, bereitet) und fügt nun eine Spur eines Chlorates hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit augenblicklich schön blau. (Böttger.) Unterchlorige Säure verhält sich ebenso.

Zum Nachweis von Salpetersäure neben Chlorsäure lässt sich die Reaction der ersteren mit Eisensulfat (S. 11) an wenden, wenn man die betreffenden Flüssigkeiten (concentrirte Schwefelsäure, Eisensulfat etc.) so vorsichtig übereinander schichtet, zusammengesst, dass kein Vermischen stattfindet. Zur Erkennung der Chlorsäure kann man (bei Abwesenheit anderer Sauerstoffverbindungen des Chlors und bei Abwesenheit von Chlormetallen) die trockene Substanz mit Natriumcarbonat glühen, wodurch das Chlorat in Chlormetall übergeht, und letzteres (nach Neutralisation der wässrigen Lösung der Schmelze mit Salpetersäure) mit Silbernitrat nachweisen. Ist in der ursprünglichen Substanz neben dem Chlorat ein Chlormetall vorhanden, so fällt man dieses zuerst mit Silbernitrat, entfernt den Ueberschuss an Silber mit Schwefelwasserstoff, kocht das Filtrat zur Verjagung des letzteren, dampft auf Zusatz von Natriumcarbonat ein und verfährt wie vorhin.

**Ueberchlorsäure** charakterisirt sich in ihren Verbindungen vorzugsweise dadurch, dass sie durch Chlorwasserstoffsäure und concentrirte Schwefelsäure nicht zersetzt wird. Die Superchlorate hinterlassen nach dem Glühen Chlormetalle, welche durch ihr Verhalten gegen Silbernitrat erkannt werden können.

Zur Erkennung der Ueberchlorsäure neben Chlorsäure kocht man die verdünnte wässrige Lösung mit einem Kupferzinkelement <sup>1)</sup>. Hierdurch wird das Chlorat zu Chlorid, unter

<sup>1)</sup> Man erhält dasselbe durch Eintauchen von Zinkfolie in eine verdünnte Kupfersulfatlösung (ca. 1 Proc. enthaltend). Die mit einem

Abscheidung von Zinkhydroxyd reducirt, während die Ueberchlorsäure nicht zersetzt wird und in der vom Zinkhydroxyd abfiltrirten Flüssigkeit nachgewiesen werden kann.

**Chlorige Säure** unterscheidet sich von allen anderen Säuren des Chlors dadurch, dass sie mit Silbernitrat einen weissen, in vielem Wasser löslichen Niederschlag erzeugt.

*Kaliumpermanganat* wird durch die Lösung der chlorigen Säure sofort entfärbt, unter Abscheidung von Manganhydroxyd.

*Schwefelwasserstoff* führt die chlorige Säure, unter Abscheidung von Schwefel, in Chlorwasserstoffsäure über.

Versetzt man eine schwach saure und verdünnte Lösung von *Eisenoxydulsulfat* mit verdünnter chloriger Säure, so beobachtet man, bei durchfallendem Licht, eine amethystfarbige Nüance, die sehr bald in Gelb übergeht. In stark saurer oder concentrirter Eisenoxydulsulfatlösung tritt die Reaction nicht ein.

**Unterchlorige Säure** wird in ihren Salzen durch verdünnte Salzsäure unter Chlorentwicklung zersetzt.

Auf Zusatz von Alkalien oxydirt sie eine *Manganoxydulsalzlösung* zu Manganhydroxyd (brauner Niederschlag) und schlägt aus *Bleiacetatlösung* braunes Bleisuperoxyd nieder.

*Kaliumpermanganat* wird durch reine unterchlorige Säure nicht entfärbt.

Gegen Anilinsulfat verhält sich die unterchlorige Säure wie die Chlorsäure.

**Bromsäure.** Werden Bromate vor dem Löthrohre auf der Kohle erhitzt, so tritt Verpuffung ein. Durch concentrirte Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure werden dieselben, unter Entwicklung brauner Bromdämpfe, zersetzt. Durch Glühen zerfallen sie, unter Sauerstoffentwicklung, in Brommetalle.

**Jodsäure.** Jodate verpuffen ebenfalls auf der Kohle, jedoch weniger heftig, als die Bromate und Chlorate. Der Rückstand enthält Jodmetall. Mit concentrirter Schwefelsäure

---

schwarzen Kupferüberzuge versehene Folie wird abgewaschen und getrocknet.

und Eisenvitriol erwärmt, geben sie violettrothe Joddämpfe. Durch Schwefelwasserstoff, schwefelige Säure, verdünnte Schwefelsäure und Zink werden die Jodate unter Ausscheidung von Jod zersetzt; letzteres kann durch Schütteln mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff nachgewiesen werden.

Der gelblichweisse Niederschlag mit Silbernitrat ist in Ammoniak löslich und wird aus dieser Lösung auf Zusatz von Salpetersäure nicht wieder gefällt.

*Um Jodate neben Jodmetallen nachzuweisen*, versetzt man die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure. Sind beide zugleich vorhanden, so wird die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Jod gelb bis braun gefärbt<sup>1)</sup>; letzteres kann durch Schütteln mit Chloroform oder durch Stärkelösung erkannt werden.

**Ueberjodsäure.** Die Superjodate verpuffen beim Erhitzen auf der Kohle und zerfallen in Jodmetalle und Sauerstoff.

Auf Zusatz von *Silbernitrat* erhält man einen braunen Niederschlag, der sich in Ammoniak löst und durch Salpetersäure aus dieser Lösung wieder gefällt wird.

Von den Jodaten unterscheiden sich die Superjodate dadurch, dass ihre Lösungen durch schwefelige Säure nicht zersetzt werden. Um Jodsäure von Ueberjodsäure zu trennen, scheidet man beide als Baryumsalze ab und übergiesst den Niederschlag mit Ammoniumcarbonat und Ammoniak. Nach kurzer Zeit ist das Baryumjodat in Baryumcarbonat und lösliches Ammoniumjodat umgesetzt, während das Baryumsuperjodat nicht zersetzt wird. (Kämmerer.)

**Kieselsäure.** Silicate zeichnen sich durch ihr Verhalten gegen die Phosphorsalzperle aus. Bringt man eine kleine Menge der gepulverten Verbindung in die Perle und schmilzt, so gehen die Oxyde in Lösung, während die Kieselsäure ungelöst bleibt. (Kieselskelet, siehe S. 58.)

Die in Wasser löslichen Silicate werden durch *Chlorwasserstoffsäure*, unter Abscheidung von Kieselsäure, zersetzt. Dampft man die Flüssigkeit ab und erwärmt den scharf ge-

<sup>1)</sup>  $5 \text{ KJ} + \text{KJO}_3 + 3 \text{ H}_2\text{SO}_4 = 6 \text{ J} + 3 \text{ K}_2\text{SO}_4 + 3 \text{ H}_2\text{O}$ .



trockneten Rückstand mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so bleibt sämmtliche Kieselsäure ungelöst zurück. Dasselbe geschieht, wenn die in Wasser unlöslichen, durch Chlorwasserstoffsäure aufschliessbaren Silicate auf gleiche Art behandelt werden. Fügt man zu der erwärmten wässerigen Lösung eines Silicats eine gleichfalls vorher erhitzte *Salmiaklösung*, so entsteht, auch bei sehr verdünnter Flüssigkeit, sogleich ein weisser Niederschlag von Kieselsäure.

Silicate, die nicht durch Säuren zerlegbar sind, können durch Schmelzen mit Natriumcarbonat aufgeschlossen werden. (Siehe S. 84.) Löst man die erhaltene Schmelze in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so bleibt die Kieselsäure, nach dem Abdampfen zur Trockne und Erwärmen des Rückstandes mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, ungelöst zurück.

Die auf die eine oder andere Art erhaltene Kieselsäure kann durch ihr Verhalten gegen die Phosphorsalzperle noch näher geprüft werden <sup>1)</sup>. In Kalilauge ist die Kieselsäure vollständig löslich <sup>2)</sup>. Durch Erhitzen mit Fluorwasserstoffsäure oder Fluorwasserstoff-Fluorammonium (im Platintiegel auszuführen) wird die Kieselsäure vollständig als Fluorsilicium verflüchtigt <sup>3)</sup>.

**Kieselfluorwasserstoffsäure** erzeugt, auf Zusatz von *Chlorbaryum*, einen weissen, durchscheinenden Niederschlag von Kieselfluorbaryum.

Durch Erwärmen mit *concentrirter Schwefelsäure* zerfallen die Kieselfluormetalle in Fluorwasserstoff und Fluorsilicium, welches letzteres durch Annähern eines mit Wasser befeuchteten Glasstabes erkannt werden kann. (Siehe Fluorcalcium S. 36.)

**Borsäure** in Boraten färbt, auf Zusatz von Salzsäure,

<sup>1)</sup> Da die Silicate häufig Titansäure enthalten, welche mit der Kieselsäure ausgeschieden wird, so muss man, zur Auffindung ersterer, die Kieselsäure mit concentrirter Schwefelsäure kochen und den Ueberschuss verjagen. Nach dem Erkalten löst man in Salzsäure und prüft mit Wasserstoffsuperoxyd (siehe S. 113).

<sup>2)</sup> Dieses Verhalten kann zur Trennung der Kieselsäure von Quarz (Gangart) benutzt werden.

<sup>3)</sup>  $\text{SiO}_2 + 2\text{NH}_4\text{FHF}l = \text{SiFl}_4 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Curcumapapier braun. Befeuchtet man die an einem Platindrahte befindliche Probe mit concentrirter Schwefelsäure und erhitzt im äusseren Rande des Schmelzraums der Gasflamme, so wird diese deutlich grün gefärbt.

Um kleine Mengen von Borsäure zu entdecken, mengt man die trockene Substanz mit Fluorcalcium und concentrirter Schwefelsäure und erhitzt in einer Platinretorte. Wird das übergehende Borfluorid in Alkohol aufgenommen, so erscheint, beim Anzünden desselben, der Saum der Flamme deutlich grün gefärbt. Man kann auch, nach Kämmerer, die mit Kieselsäure oder Glaspulver und Fluorcalcium gemengte Substanz in einem Reagircylinder mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, die Gase durch eine am Ende verengte, rechtwinklig gebogene Glasröhre in eine nicht leuchtende Gasflamme leiten. Bei Gegenwart von Bor ertheilt das entstandene Fluorbor der Gasflamme eine deutlich grüne Färbung. Bei geringen Mengen von Bor empfiehlt es sich, ein Stückchen Marmor oder Kalkspath in das Reagensglas zu bringen, um mit der Kohlensäure alles Fluorbor in die Gasflamme überzuführen.

**Kohlensäure** wird aus ihren Verbindungen durch andere Säuren als farb- und geruchloses Gas (unter Aufbrausen) ausgetrieben. Leitet man dasselbe in Kalkwasser, so entsteht ein weisser Niederschlag von Calciumcarbonat, welcher sich in überschüssiger Kohlensäure als Calciumhydrocarbonat löst und beim Kochen der Flüssigkeit wieder gefällt wird. (Siehe Natriumcarbonat S. 51.)

---