

W. Autenrieth
Qualitative chemische Analyse

Zweite Auflage



J.G.B. Mohr (Paul Siebeck) in Tübingen

DV 4512³.

mb

V. Allentham

UNIVERSITÄTS- und
Landesbibliothek
Düsseldorf
V 4550

6.

Qualitative chemische Analyse.

Chemische Analyse

Qualitative chemische Analyse.

Ein Leitfaden
zum Gebrauche in chemischen Laboratorien.

Von

ikhelm
Dr. W. Autenrieth,

a. o. Professor an der Universität Freiburg i. B.

Mit 9 Abbildungen im Text und einer Tafel.

Zweite, völlig umgearbeitete Auflage.



Tübingen

Verlag von J. C. B. Mohr (Paul Siebeck)

1907.

Alle Rechte vorbehalten.

Druck von H. Laupp jr in Tübingen.

ge
Ve
ur
At
an
un
ra
si
ch
di
m
ur
re
st
lic
ni
sc
ge
st
lo
w
be
on
g
d

n
u
si
g
g

Vorwort.

Nur wenige Zeilen konnten von der alten Auflage in die neue herübergenommen werden, so dass mit dieser Auflage ein neues Buch entstanden ist. Verschiedene Gründe sind für mich ausschlaggebend gewesen, mit dem ursprünglichen Buche eine derartig gründliche Umarbeitung vorzunehmen. Auf Grund einer langjährigen Erfahrung, die ich mir bei der Beteiligung am Unterricht im Laboratorium gesammelt habe, geht meine Anschauung dahin, dass für die Mehrzahl der Anfänger im chemischen Laboratorium für deren analytische Arbeiten solche Anleitungen nötig sind, in welchen möglichst viele Reaktionen durch Umsetzungsgleichungen illustriert und in welchen genau gefasste Vorschriften für die Erkennung und Trennung der einzelnen Stoffe gegeben sind. Dass man dem Studierenden derartige Bücher in die Hand gibt, scheint mir umso weniger bedenklich zu sein, als sich ja beim Unterrichte jederzeit reichlich Gelegenheit bietet, den Praktikanten durch geeignete Fragestellung zum Nachdenken über eine ausgeführte Arbeit anzuhalten. Es liegt somit kein Grund vor, dass man dem angehenden Analytiker nicht ebenso genaue Anleitungen für seine Arbeiten gibt wie dem schon in höheren Semestern stehenden Chemiker, der meist nach präzise gefassten Vorschriften anorganische und organische Präparate herzustellen pflegt oder wie dem Nahrungsmittelchemiker oder dem physiologisch-medizinischen Chemiker, die in ähnlicher Weise zu arbeiten gewohnt sind. — Ein weiterer Grund das Buch so gründlich umzuarbeiten, ist der gewesen, dass mit der zunehmenden Bedeutung der anorganischen Chemie auch der analytische Teil derselben wieder eine grössere Beachtung gefunden hat und daher auch ein gründlicheres Studium voraussetzt.

Das vorliegende Buch umfasst drei Hauptteile, nämlich den systematischen Gang der qualitativen Analyse (I), die Reaktionen der Kationen und Anionen (II) und einen allgemeinen, theoretischen Teil (III). Uebersichtlichkeits- und Zweckmässigkeitsgründe sind für die Anordnung des gegebenen Stoffes häufig ausschlaggebend gewesen. Aus Zweckmässigkeitsgründen wurde beispielsweise der Analysengang an die Spitze des Buches

gestellt. Selbstverständlich beginnt der Anfänger mit dem zweiten Teil des Buches, also mit den Reaktionen der Kationen. Entgegen der Anlage der meisten anderen, ähnlichen Werke beginnt dieser zweite Teil mit den Reaktionen der Metalle der »Chlorwasserstoffgruppe«, dann folgen die Metalle der »Schwefelwasserstoffgruppe« u. s. w. Es wird hierbei die Reihenfolge beobachtet, welche dem systematischen Analysengang entspricht, die also gewissermassen eine natürliche analytische Einteilung der Metalle darstellt, denn es liegt kein zwingender Grund vor mit den Alkalimetallen zu beginnen. Die analytische Klassifikation der Metalle ist einmal eine andere wie die übliche der allgemeinen Chemie. Wollte man zudem die Einteilung der letzteren in Metalloide und Metalle konsequent durchführen, so müssten auch in den analytischen Büchern die Halogene an die Spitze gestellt werden. — Im Unterschiede zur ersten Auflage sind in der neuen für die Trennung der Metalle, falls verschiedene Trennungsvorgänge bekannt sind, auch mehrere Methoden aufgenommen worden, damit der Anfänger selbst die Vor- und Nachteile der einzelnen Verfahren kennen lernt. — Grosse Sorgfalt ist auf das Formulieren der chemischen Umsetzungsgleichungen verwendet worden. Kompliziertere Reaktionen sind nicht in Gesamtgleichungen ausgedrückt, sondern, soweit dies möglich war, in verschiedenen Einzelgleichungen zur Erklärung gebracht. Vielfach sind die chemischen Formeln in ähnlicher Weise angeschrieben wie in dem bekannten »Lehrbuch der analytischen Chemie« von H. Kiliani. Diese übersichtliche und leicht fassliche Methode, die chemischen Prozesse in aufgelösten Formeln auszudrücken, ermöglicht viel leichter ein Ableiten derselben als die in den meisten Büchern übliche Methode des Formelschreibens, nach welcher in Horizontalreihen die fertigen Gleichungen angeschrieben sind, die dann vom Anfänger nicht abgeleitet, sondern meist auswendig gelernt werden. In Examinatorien habe ich mich schon sehr oft von den Vorzügen der Kilianischen Methode des Formulierens von Gleichungen überzeugen können. — Neben den älteren »chemischen Gleichungen« sind häufig auch die entsprechenden modernen Ionen-gleichungen angegeben.

In einem besonderen Abschnitt, dem dritten Hauptteil des Buches, sind aus der allgemeinen Chemie diejenigen Haupttatsachen aufgenommen, welche in irgend einer Beziehung zur analytischen Chemie stehen. Ich bin hierbei bestrebt gewesen, dieselben in ganz elementarer Weise für den Anfänger zusammenzustellen, so wie ich sie seit einer Reihe von Jahren in meiner Vorlesung über »analytische Chemie« vorzutragen pflege. Ich bin mir wohl bewusst, dass mit diesem Teile des Buches nicht etwas Vollständiges geboten ist; dies war aber bei dem einmal gegebenen Umfange des Buches auch nicht gut möglich. Für den Pharmazeuten, Mediziner und denjenigen Naturwissenschaftler, der Chemie nur als eine Hilfswissenschaft studiert, dürften die gemachten Angaben genügen, für den Chemiker, zumal den zukünftigen Anorganiker sollen sie nur eine Vorschule bilden für das spätere Studium ausführlicher Fach-

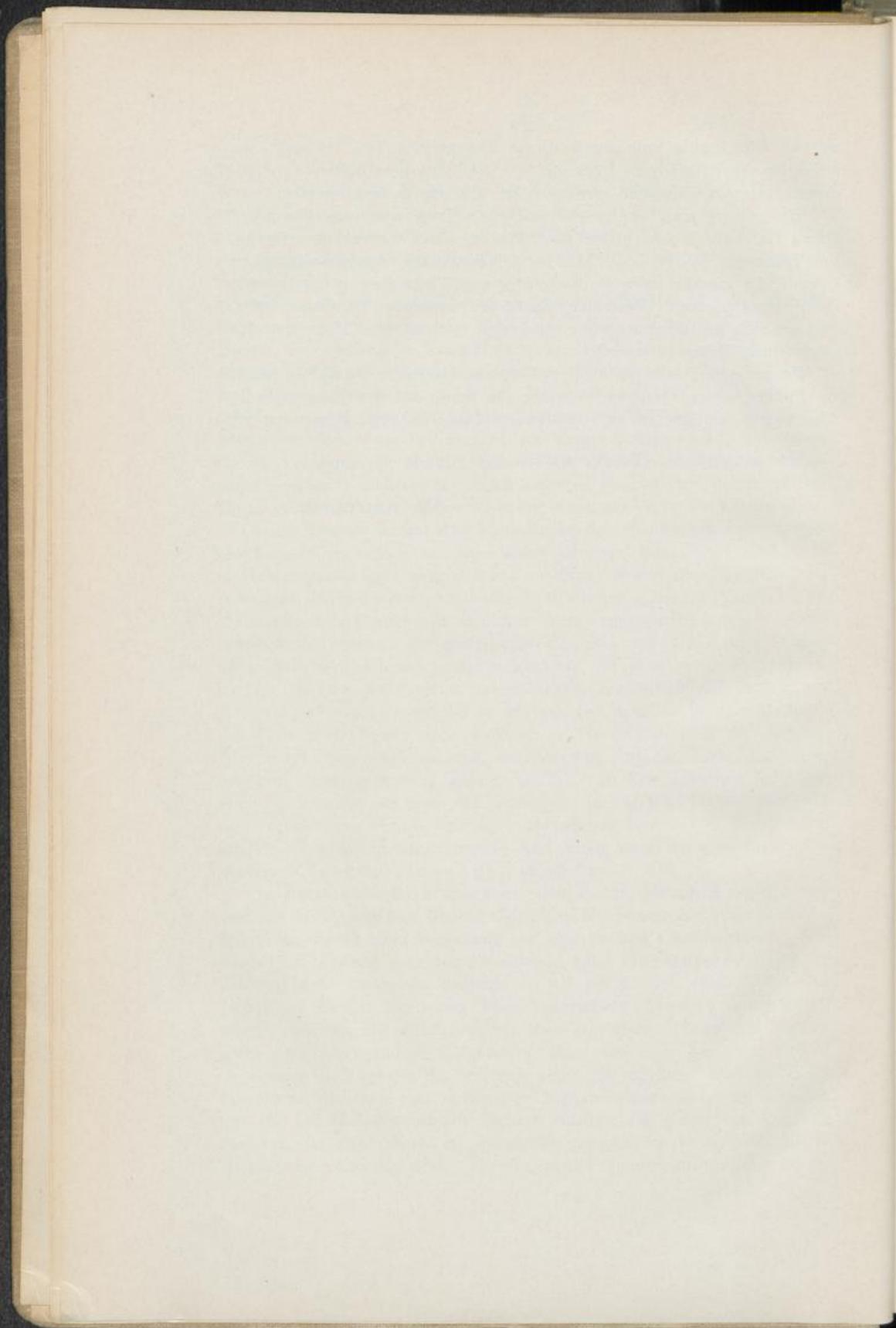
werke. Gleichzeitig soll durch diesen allgemeinen Teil bei dem an-
gehenden Analytiker das Interesse für die Errungenschaften der mo-
dernen anorganischen und physikalischen Chemie geweckt werden.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen verehrten Freunden,
Herrn Dr. Joh. Koenigsberger, Professor der theoretischen Physik,
und Herrn Dr. Wolf Joh. Müller, Privatdozent der physikalischen
Chemie, für manche wertvolle Ratschläge und Winke meinen herzlichsten
Dank auszusprechen. Besonders danke ich genannten Kollegen dafür,
dass sie sich der grossen Mühe unterzogen haben, die Korrektur des
allgemeinen Teiles zu lesen.

Zu grossem Danke bin ich dem Verleger, Herrn Dr. Paul Siebeck,
verpflichtet, welcher meinen Wünschen in bezug auf den Plan und die
Ausstattung des Buches auf das Bereitwilligste entgegengekommen ist.

Freiburg i. B., Oktober 1906.

W. Autenrieth.



Ve

Al
Uc
Di

Uc

Di
Di
T

Re

Me

Inhaltsverzeichnis.

Vorwort	Seite V
-------------------	------------

I. Teil.

Systematischer Gang der Analyse.

Allgemeines	1
Ueber das Analysieren im allgemeinen	3
Die Vorprüfungen	6
Die Prüfung im Glühröhrchen	6
Die Prüfung mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohr	8
Die Perlproben	11
Die Flammenfärbungen	13
Die Vorprüfung auf Ferro- und Ferricyanverbindungen	14
Die Vorprüfung mit konzentrierter Schwefelsäure	14
Vorproben, die man mit Mineralien anstellt	15
Ueber Auflösung und Aufschliessung	16
A. Die Herstellung der Lösung einer Analysesubstanz für die Untersuchung auf Metalle (Kationen)	16
B. Die Aufschliessung der in Säuren unlöslichen oder schwer löslichen Substanzen	19
a. Vorprüfungen mit der »unlöslichen Substanz«	20
b. Die eigentliche Aufschliessung der »unlöslichen Substanz«	21
C. Die Auflösung der Metalle und Legierungen	28
Die Aufsuchung der Kationen (Metalle)	31
Die Aufsuchung der Anionen (Metalloide)	64
Tabellarische »Uebersichten« über die Trennungen der Metalle nach dem Analysengang	84

II. Teil.

Reaktionen der Kationen und Anionen (Metalle und Metalloide).

Reaktionen der Kationen (Metalle).

Erste Gruppe.

Metalle, welche durch Salzsäure als Chloride gefällt werden.	
Silber	90
Blei	93
Quecksilber in den Mercurverbindungen	95

Zweite Gruppe.

Metalle, welche aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff als Sulfide gefällt werden.

Abteilung A.

Quecksilber in den Mercurverbindungen	97
Blei s. erste Gruppe S. 93.	
Kupfer	99
Wismuth	101
Kadmium	102

Abteilung B.

Arsen	103
Antimon	109
Zinn	111
Gold	114
Platin	115
Molybdän	116
Wolfram ¹⁾	116

Dritte Gruppe.

Metalle, welche bei Gegenwart von Ammoniumchlorid durch Ammoniak als Hydroxyde gefällt werden.

Aluminium	117
Chrom	119
Eisen	122
[Mangan s. vierte Gruppe.]	
Uran ²⁾	126
Titan	127

Vierte Gruppe.

Metalle, welche durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle gefällt werden.

Mangan	128
Zink	131
Nickel	132
Kobalt	135

Fünfte Gruppe.

Metalle, welche durch Ammoniumcarbonat als Carbonate gefällt werden.

Baryum	137
Strontium	139
Calcium	139

¹⁾ Obgleich Wolfram in mineral-saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt wird, ist es wegen seiner grossen Analogie mit Molybdän und weil es zudem Sulfosalze bildet, an dieser Stelle aufgenommen worden.

²⁾ Uran wird unter obigen Bedingungen nicht als Hydroxyd, sondern als Ammoniumuranat, $U_2O_7(NH_4)_2$, gefällt.

Sechste Gruppe.

Metalle, welche kein gemeinschaftliches Fällungsmittel haben.

Magnesium	140
Kalium	142
Natrium	144
Lithium	144
Ammonium	145

Reaktionen der Anionen (Metalloide).

A. Anorganische Säuren mit ihren Anionen.

Erste Gruppe.

Derivate der Halogene.

Chlorwasserstoff	147
Bromwasserstoff	149
Jodwasserstoff	149
Fluorwasserstoff	151
Chlorsäure	152
Unterchlorige Säuren	154
Jodsäure	155

Zweite Gruppe.

Derivate der Elemente der »Schwefelgruppe«.

Schwefelsäure	156
Schweflige Säure	157
Thioschwefelsäure	158
Schwefelwasserstoff	159
Chromsäure s. Metalle S. 120.	

Dritte Gruppe.

Derivate der Elemente der »Stickstoffgruppe«.

Salpetersäure	161
Salpetrige Säure	164
Phosphorsäure	165
Pyrophosphorsäure	167
Metaphosphorsäure	167
Phosphorige Säure	168
Arsenige Säure s. Metalle S. 103.	
Arsensäure s. Metalle S. 103.	

Vierte Gruppe.

Derivate der Elemente der »Kohlenstoffgruppe«.

Kohlensäure	169
Kieselsäure	170

B. Organische Säuren und ihre Anionen.

Cyanwasserstoff	171
Ferrocyanwasserstoff	173
Ferricyanwasserstoff	174
Rhodanwasserstoff	174
Ameisensäure	175

102

97

99

101

102

103

109

111

114

115

116

116

117

119

122

126

127

128

131

132

135

137

139

139

nicht

udem

Am-

	Seite
Essigsäure	177
Milchsäure	178
Oxalsäure	179
Weinsäure	180
Citronensäure	181
Benzoësäure	182
Salicylsäure	182
Carbolsäure	183

Anhang.

Der Nachweis von Kohlenstoff, Stickstoff, Halogen, Schwefel und Phosphor in organischen Verbindungen	184
Die Bestimmung des Schmelzpunktes	187
Die Bestimmung des Siedepunktes	189
Korrektur von Schmelzpunkt und Siedepunkt	190

III. Teil.

Allgemeiner Teil.

Ueber Lösungen von Elektrolyten und über Ionen	191
Ueber komplexe Ionen	199
Elektronen	202
Dissoziation. — Umkehrbare (reversible) Reaktionen	203
Kolloïdale Lösungen	204
Ueber feinkörnige und grobkörnige, amorphe und krystallinische Niederschläge	207
Hydrolytische Spaltung oder Hydrolyse	208
Ueber Molekülverbindungen oder Verbindungen höherer Ordnung	210
Ueber Oxydationsmittel und Reduktionsmittel	213
Spektralanalyse	219
Sachregister	225
Wellenlängenkurve	228

I. Teil.
Systematischer Gang der Analyse.

Allgemeines.

Mit dem Namen der »Analytischen Chemie« bezeichnet man denjenigen Theil der Chemie, welcher sich mit der Zerlegung, der Analyse, von zusammengesetzten Körpern und der Ausmittelung ihrer Bestandteile befasst. Wenn bei der Erforschung dieser Bestandteile nur auf die Art, nicht aber auf das Mengenverhältnis der einzelnen Stoffe Rücksicht genommen wird, so ist die Analyse eine qualitative. Die Aufgabe der qualitativen Analyse besteht im allgemeinen darin, die Bestandteile einer unbekanntes Substanz in solche Verbindungsformen überzuführen, welche sichere und unzweideutige Schlüsse auf die Anwesenheit der einzelnen Stoffe zulassen. Hierbei stellt man entweder unlösliche oder schwer lösliche Verbindungen, die in Form von Niederschlägen erhalten werden, dar oder führt solche Reaktionen aus, bei denen charakteristische Farbveränderungen eintreten. Liegt eine Substanz zur chemischen Untersuchung vor, so sucht man zunächst die sinnlich wahrnehmbaren physikalischen Eigenschaften derselben genau festzustellen, besonders Farbe, Geruch, Härte, Schwere, Krystallform.

Ferner bestimmt man die Reaktion der ursprünglichen Analysesubstanz gegen befeuchtetes blaues und rotes Lackmuspapier; oder man zieht die Substanz mit Wasser aus und untersucht das Filtrat auf seine Reaktion gegen Lackmuspapier.

Hieraus und aus den beobachteten physikalischen Eigenschaften lassen sich manchmal ganz bestimmte Schlüsse ziehen und zwar sowohl auf die Anwesenheit als auch auf die Abwesenheit von gewissen Stoffen.

Ein rein weisses Pulver kann selbstverständlich keine stark gefärbten Substanzen wie Chrom- oder Kobaltverbindungen enthalten und wird wahrscheinlich auch frei sein von Eisen, Nickel- und Kupfersalzen. — Liegt andererseits eine gefärbte Substanz zur Untersuchung vor, so wird man sein Augenmerk zunächst auf ähnliche gefärbte Stoffe richten.

Ein grünes Pulver kann beispielsweise Chromoxyd, Schweinfurter Grün, Scheele's Grün enthalten; ein rotes: Quecksilberjodid, Goldschwefel, Mennige, Zinnober; ein blaues: Berlinerblau, Indigo, Ultramarin; ein gelbes: Bleijodid, Chromgelb, Schwefel, Schwefelarsen; ein rotbraunes oder braunes Pulver: Eisenoxyd, Ferrocyankupfer,

amorphen Phosphor; und eine schwarze Substanz kann aus Kohle, Blei-, Kupfer-, Quecksilber-, Silbersulfid und anderen Schwefelmetallen bestehen.

In einem solchen Falle kann die Natur des fraglichen gefärbten Stoffes durch vorläufige Reaktionen wie auch durch Bestimmung der Löslichkeit der Substanz schon zum voraus mit ziemlicher Sicherheit festgestellt werden.

Quecksilberjodid ist beispielsweise in kalter Jodkaliumlösung ohne Färbung löslich; Goldschwefel wird von heisser konzentrierter Salzsäure, und Zinnober von Königswasser gelöst; in beiden Fällen wird Schwefel ausgeschieden. Die rote Mennige wird durch starke Salpetersäure unter Zurücklassung von braunem Bleisuperoxyd zu Bleinitrat gelöst.

Schweinfurtergrün und Scheele's Grün sind in konzentrierter Salzsäure löslich, Chromoxyd ist unlöslich in dieser Säure, sowie in Salpetersäure und in Königswasser.

Berlinerblau wird durch Kalilauge unter Abscheidung von Ferrihydroxyd zersetzt, Ultramarin durch Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel und Indigo gibt mit konzentrierter Salpetersäure Isatin, indem die ursprüngliche blaue Farbe in gelbbraun übergeht.

Bleijodid wird von heissem Wasser ohne Färbung gelöst und krystallisiert beim Erkalten in goldglänzenden Blättchen wieder aus. — Schwefel ist in Schwefelkohlenstoff löslich und krystallisiert beim Eindunsten der Lösung in gelben Oktaedern aus. — Schwefelarsen ist in Ammoniak und in Schwefelalkalien löslich und Chromgelb in den Alkalilaugen, nicht aber in verdünnter Salpetersäure. — Kadmiumsulfid und Zinnsulfid, die ebenfalls gelb gefärbt sind, werden von heisser konzentrierter Salzsäure gelöst.

Eisenoxyd ist in heisser konzentrierter Salzsäure löslich, Ferrocyanokupfer wird durch kochende Kalilauge zersetzt unter Abscheidung von schwarzem Kupferoxyd und roter Phosphor liefert im Glühröhrchen ein gelbrotes, nach Phosphor riechendes Sublimat.

Auch an ihrem charakteristischen Geruch lassen sich verschiedene Stoffe mit grosser Sicherheit zum voraus erkennen, beispielsweise Ameisensäure, Blausäure, Brom, Carbonsäure, Chlor, Essigsäure, Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff.

Die qualitative chemische Analyse umfasst nach der Reihenfolge ihres systematischen Untersuchungsganges die folgenden vier Hauptabschnitte:

1. Die Vorprüfung oder die einleitende Prüfung.
2. Die Auflösung und die Aufschliessung der Substanz.
3. Die Untersuchung auf Metalle (Kationen).
4. Die Untersuchung auf Metalloide (Anionen).

Ueber das Analysieren im Allgemeinen.

Herstellung und Auswaschen von Niederschlägen. Niederschläge, welche man hergestellt hat, werden auf entsprechend grossen ungefalteten Filtern gesammelt; hierbei diene als Regel: dass die Grösse des Filters sich nach der Grösse des Niederschlags, den man abzufiltrieren hat, richtet und nicht etwa nach der Menge Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag verteilt ist. — Die auf einem Filter gesammelten Niederschläge lasse stets gut abtropfen; erst dann beginne mit dem Auswaschen. — Man spritze die Niederschläge mit Hilfe der Spritzflasche gut zusammen, weil sie sich dann vollkommener und rascher auswaschen und auch besser vom Filter nehmen lassen, als wenn dieselben auf das ganze Filter verteilt sind. — Durch Ansetzen einer Saugröhre lässt sich die Filtration von Flüssigkeiten häufig erheblich beschleunigen. Um nicht zu grosse Flüssigkeitsmengen zu erhalten, wird, wenigstens bei einer qualitativ-analytischen Untersuchung, nur das Filtrat vom Niederschlag aufgesammelt und weiter untersucht; die Waschlösung des Niederschlags wird nicht dazu gemischt.

Kontrollproben. Hat man einen Niederschlag hergestellt, so filtriere man zunächst nur eine Probe desselben ab und versetze das Filtrat mit dem angewandten Fällungsmittel, um zu sehen, ob die ausgeführte Fällung auch eine vollständige ist. Man unterlasse eine derartige Kontrollprobe nie, denn aus einer Lösung, welche mehrere Metalle gelöst enthält, werden diese durch ein Gruppenreagens, beispielsweise durch Schwefelwasserstoff, nicht gleichzeitig, sondern meist nach einander ausgefällt. Ist also die Fällung keine vollständige, so kann das eine oder andere Metall übersehen werden, weil es in der Lösung bleibt und sich nicht im erhaltenen Niederschlag vorfindet.

Niederschläge vom Filter nehmen. Man breite das Filter, auf dem sich der betreffende Niederschlag befindet, auf einer Glasplatte aus; mit Hilfe eines Spatels aus Porzellan, Glas oder Horn oder auch mit einem Glasstabe lässt sich dann der Niederschlag meist ohne grossen Verlust abnehmen. Man kann auch in vielen Fällen den Niederschlag auf dem Filter selbst lösen, indem man das betreffende Lösungsmittel wiederholt auf den Niederschlag tropfen lässt. Dieses Verfahren wendet man mit Vorteil immer dann an, wenn ganz geringe Mengen von Niederschlägen zu lösen sind.

Eindampfen von Flüssigkeiten geschehe in flachen Porzellanschalen; Bechergläser eignen sich hierzu weniger, sind auch zerbrechlicher als Porzellanschalen. In vielen Fällen müssen Flüssigkeiten auf

einem Wasserbade eingedampft werden, wenn man beispielsweise eine Lösung von Quecksilberchlorid vollständig zur Trockne einzudampfen hat. Falls ein kleineres Wasserbad nicht zur Verfügung steht, konstruiere man sich ein solches selbst, indem man ein Becherglas etwa zur Hälfte mit Wasser füllt und das Porzellanschälchen mit der Flüssigkeit, die eingedampft werden soll, daraufstellt. Vergl. Fig. 1.

Fig. 1.

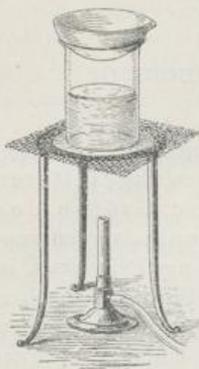


Fig. 1.

Erhitzen und Eindampfen von Flüssigkeiten unter dem Abzuge. Flüssigkeiten, welche beim Kochen oder schon beim Eindampfen auf dem Wasserbade giftige oder sonst irgendwelche gesundheitsschädliche Dämpfe entwickeln, müssen unbedingt unter einem Abzuge erhitzt werden. Von flüchtigen giftigen Substanzen kommen hierbei für den Analytiker besonders die

folgenden in Betracht: Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Flusssäure, Siliciumtetrafluorid, freies Chlor, Brom, Jod, Stickstoffdioxyd, Blausäure, Cyangas, Kohlenoxyd, freies Ammoniak.

Auch das Glühen von Trockenrückständen, welche Ammoniumsalze enthalten, muss selbstverständlich unter einem Abzuge ausgeführt werden, ebenso wenn Lösungen mit Schwefelammonium oder Ammoniumcarbonat gekocht werden.

Giftigkeit des Schwefelwasserstoffs. Ueber die grosse Giftigkeit des Schwefelwasserstoffs macht R. Kobert in seinen »Intoxikationen«¹⁾ folgende Angaben: »Ein Mensch, der eine Luft einatmet, welche mehrere Prozent Schwefelwasserstoff enthält, stürzt binnen weniger Sekunden zusammen, wird bewusstlos und stirbt fast unmittelbar. Die meisten Menschen ertragen überhaupt nur 0,01 % H₂S in der Atemluft. Nach Versuchen von Lehmann war eine Luft mit 0,05 % H₂S das Aeusserste, was einem Menschen zugemutet werden durfte, indem schon hierbei nach 1/2 Stunde schädigende Wirkungen eintraten, nämlich Augenschmerzen, Nasenkatarrh, Husten, Herzklopfen, Schwindel, unsicherer Gang, Zittern der Extremitäten (selbst für drei Stunden), hochgradige Mattigkeit, Blässe, kalter Schweiß und Kopfschmerzen.«

Identitätsreaktionen. Niederschläge, welche, selbst bei exaktestem Arbeiten nach dem analytischen Untersuchungsgange, mit einem allgemeinen Reagens erhalten werden, wie mit Kali-, Natronlauge, Ammoniak, Alkalicarbonat, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, müssen durch Identitätsreaktionen näher charakterisiert werden. Man versäume nie, derartige Proben auszuführen.

Bestimmung der Reaktion einer Flüssigkeit geschehe stets mit Lackmuspapier (Curcumapapier ist für spezielle Fälle vorzuziehen). Immer dann, wenn eine alkalische Flüssigkeit angesäuert, oder eine saure Flüssigkeit mit Alkalilauge, Ammoniak oder Alkalicarbonat neu-

¹⁾ R. Kobert, »Lehrbuch der Intoxikationen« 1904. S. 29.

tralisiert oder bis zur alkalischen Reaktion versetzt werden soll, bestimme man die Reaktion mit Lackmuspapier.

Gegenproben und Vergleichsproben. In zweifelhaften Fällen, wenn nämlich eine Reaktion nicht mit aller Schärfe eingetreten ist, führe man mit einer Spur der Substanz, die man gefunden haben will, eine Vergleichsprobe aus; man verdünne beispielsweise einen Tropfen einer ganz- oder halb-normalen Lösung der in Frage kommenden Substanz auf 5 ccm mit Wasser, führe damit die Probe aus und vergleiche diese mit der fraglichen, zuerst angestellten Probe. Wenn man in dieser Weise arbeitet, wird man in den meisten Fällen angeben können, ob die fragliche Substanz im Untersuchungsobjekte überhaupt vorhanden ist und, falls dies zutrifft, ob in wesentlicher Menge, oder aber als eine zufällige, unwesentliche Verunreinigung. Durch derartige Vergleichsproben lernt der angehende Analytiker die Empfindlichkeit der einzelnen Reaktionen der Kationen und Anionen kennen und bekommt dadurch mit der Zeit eine gewisse Sicherheit im analytischen Arbeiten. Er möge auch stets ausrechnen, wieviel an wirksamer Substanz in einem Tropfen der angewandten ganz- oder halb-normalen Lösung enthalten ist, den Tropfen zu 0.05 g angenommen.

alsweise
einzu-
nicht
ch ein
s etwa
rzellan-
dampft

keiten
e beim
if dem
welche
müssen
erhitzt
stanzen
ers die
refel-
luss-
Stick-
freies

niun-
geführt
n oder

chwefel-
en: »Ein
ilt, stürzt
mittelbar.
t. Nach
ste, was
Stunde
Husten,
für drei
n.«

ktestem
n all-
nlauge,
onium,
Man

ets mit
ziehen).
er eine
at neu-

Die Vorprüfungen.

Die Vorprüfungen geben häufig wertvolle Aufschlüsse über die Zusammensetzung einer zu untersuchenden Substanz, und ihre Ergebnisse lassen manchmal eine beträchtliche Abkürzung der eigentlichen Analyse zu. Besonders aus dem negativen Befunde bei einer Vorprobe lassen sich sehr oft weitgehende Schlüsse ziehen, wenn beispielsweise eine Substanz weder die Phosphorsalz noch die Boraxperle färbt oder wenn bei dem Versuche auf der Kohle vor dem Lötrohr weder ein Metallkorn noch ein Beschlag erhalten wird. Man versäume daher nie, die Vorprüfungen auszuführen.

Die Prüfung im Glühröhrchen.

Man erhitzt eine kleinere Probe der fein gepulverten Analysesubstanz in einem Glühröhrchen¹⁾ zunächst nur gelinde, dann stärker bis zur Rotglut und beobachtet die Erscheinungen, die hierbei auftreten.

1. Die Substanz bleibt unverändert

- a. ohne zu schmelzen: Viele Silikate, Oxyde der alkalischen Erden und Erdmetalle und viele ihrer Salze,
- b. und schmilzt, ohne sich dabei chemisch zu verändern: Viele Salze der Alkalimetalle.

2. Die Substanz wird verändert.

Dabei können folgende Veränderungen eintreten:

Abgabe von Wasser, das sich am kälteren Teil des Röhrchens in Tröpfchen absetzt: Krystallwasser enthaltende Salze, sowie organische Verbindungen.

Dunklerwerden der Substanz²⁾. Manche Metalloxyde nehmen beim Glühen eine dunklere Färbung an, die beim Er-

¹⁾ Unter einem Glühröhrchen versteht man ein etwa 10 cm langes und $\frac{1}{2}$ cm weites, starkes Reagensgläschen, das aus schwer schmelzbarem Glase hergestellt ist.

²⁾ Herrn Prof. Dr. Joh. Koenigsberger verdanke ich die folgenden Angaben. »Diese Beobachtungen hängen mit folgendem Gesetz zusammen: Alle roten, braunen, gelben und auch ganz schwach gelblich gefärbten Körper — das sind also Substanzen mit Absorption des Lichtes im kurzwelligen Spektrum — zeigen bei steigender Temperatur eine intensivere Färbung, weil dann das Absorptionsgebiet vom Violett her gegen die Mitte des Spektrums heranrückt; umgekehrt zeigen blaue und grüne Körper, die also im Gelb bez. Rot absorbieren, eine Verminderung der Färbung mit steigender Temperatur. Vergl. Joh. Koenigsberger, Ann. d. Phys. (4). 4. 796. 1901.«

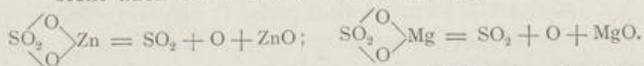
kalten wieder verschwindet; Zinkoxyd (ZnO), Antimontetroxyd (Sb₂O₄), Zinnoxid (SnO₂) färben sich gelb, Bleioxyd (PbO) braunrot, Wismuthoxyd (Bi₂O₃) gelb- bis rotbraun. — Auch andere Substanzen färben sich beim Erhitzen dunkler, z. B. färbt sich Kaliumbichromat rubinrot, ehe es schmilzt. — In Uebereinstimmung mit dem unten ausgesprochenen Gesetze nimmt grünes Chromoxyd (Cr₂O₃) beim Glühen eine hellere, nämlich graue Färbung an, die beim Erkalten wieder in die ursprüngliche Färbung übergeht.

Entwicklung von Gasen und Dämpfen.

a. farblose.

Saure, meist stechend riechende Dämpfe (Lackmuspapier) können von Chlorwasserstoff, Salpetersäure, Bromwasserstoff, Essigsäure etc. herrühren.

Schwefeldioxyd, stechender Geruch: Sulfide, Sulfit; es entsteht auch beim Glühen vieler Sulfate:



Kohlendioxyd, trübt Barytwasser: Carbonate, Oxalate.

Kohlenoxyd, verbrennt mit bläulicher Flamme: Oxalate.

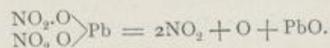
Sauerstoff, ein glimmendes Streichhölzchen entzündet sich: Superoxyde, Chlorate, Bromate, Jodate.

Dicyan, stechender Geruch, verbrennt, entzündet, mit pfirsichblütroter Flamme zu CO₂ + N₂: Cyanverbindungen.

Ammoniak, Geruch, alkalische Reaktion (Lackmus-, Curcumapapier): Ammoniumsalze wie PO₄HNa(NH₄) · 4H₂O.

b. gefärbte.

Stickstoffdioxyd, gelb- bis rotbraune Dämpfe: Nitrate.



Jod, violette Dämpfe: Jodide bei Gegenwart eines Oxydationsmittels.

Bildung eines Sublimats am kälteren Teile des Glühröhrchens. Setzen sich hierbei, wie es häufig vorkommt, am kälteren Teile des Röhrchens Wassertröpfchen an, so entferne man diese erst vor dem stärkeren Erhitzen mit Hilfe von Filtrierpapier.

a. Weisses Sublimat: Quecksilberchlorid, Quecksilberchlorür, Ammoniumsalze, Arsenik, Antimontrioxyd. Zur näheren Untersuchung sprengt man das Glühröhrchen unterhalb des Sublimats ab, bringe dieses in ein Uhrsälchen und giesse Natronlauge dazu; an der konkaven Seite eines zweiten Uhrsälchens, das auf das erstere abgepasst ist, befestige man einen Streifen angefeuchtetes Lackmus- oder Curcumapapier und bedecke dann das erste Sälchen mit diesem so vorbereiteten Uhrsälchen. Quecksilberchlorid färbt sich mit der Natronlauge gelb (HgO), Quecksilberchlorür schwarz (Hg₂O), Arsenik und Anti-

er die
gebnisse
yse zu.
ehr oft
weder
n Ver-
ch ein
Vor-

alysen-
stärker
ei auf-

Erden

Viele

Röhr-
altende

xyde
im Er-

ges und
stellt ist.
folgen-
ammen:
rper —
trum —
ann das
t; um-
en, eine
enigs-

montrioxyd gehen ohne Färbung in Lösung, und Ammoniumsalze entwickeln Ammoniak: Das Lackmuspapier färbt sich blau, das Curcumapapier rotbraun.

b. **Gefärbtes Sublimat.**

schwarz: Arsen, metallisch glänzend, lösl. in Natriumhypochlorit; beim Erhitzen: Knoblauchgeruch.

Antimon, glänzend, unlösl. in Natriumhypochlorit.

Jod, meist grauschwarze glänzende Blättchen, die beim Erhitzen violetten Dampf geben.

Quecksilbersulfid. Zinnober wird beim Erhitzen schwarz und liefert ein glänzendes, schwarzes Sublimat.

grau: Quecksilber, bildet feine Tröpfchen, die sich beim Reiben mit einem Glasstabe zu einem Kügelchen vereinigen lassen.

gelb bis braungelb: Schwefel, in der Wärme bräunliche Tröpfchen; kann sowohl von freiem Schwefel in der Substanz als auch von Schwefelmetallen, wie Sb_2S_3 , FeS_2 herrühren.

gelb: Quecksilberjodid, geht beim Reiben mit einem Glasstabe in die rote Modifikation über. — Wird das rote HgJ_2 erhitzt, so wird es plötzlich gelb, schmilzt dann zu einer braunen Flüssigkeit und sublimiert schliesslich in gelben rhombischen Tafeln oder Prismen.

rotgelb: Arsentrisulfid, lösl. in Natronlauge, unlösl. in Schwefelkohlenstoff (Unterschied von Schwefel); As_2S_3 schmilzt erst beim Glühen zu einer dunkelroten Flüssigkeit, liefert bräunlich-gelbe Tröpfchen als Sublimat, die zu einem durchsichtigen Firniss erstarren.

rotgelb bis bräunlich: Phosphor, starker Geruch, verbrennt beim Erhitzen an der Luft; auch roter Phosphor liefert, über 280° erhitzt, die gelbe Modifikation, also ein Sublimat.

Ausser den oben erwähnten sind noch manche andere Substanzen wie viele Chloride bei sehr starkem Glühen, wenn auch schwer, flüchtig und liefern ganz geringe, meist weisse Anflüge im Glühröhrchen.

Abscheidung von Kohle und Entwicklung empyreumatisch riechender Dämpfe: Organische Substanzen. — Weinsäure und ihre Salze entwickeln hierbei den Geruch nach verbranntem Zucker: Karamelgeruch.

Die Prüfung mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohr.

Man mischt eine kleinere Probe der fein gepulverten Analysesubstanz mit der doppelten bis dreifachen Menge trockener Soda, befeuchtet diese Mischung mit einem Tröpfchen Wasser, so dass eine plastische Masse entsteht, bringt diese in ein Grübchen von einem Stück Holzkohle und erhitzt sie unter Zuhilfenahme des Lötrohrs in der Reduktionsflamme bis zum Schmelzen. — Die Holzkohle ist hierbei

unter einem Winkel von etwa 45° so zu halten, dass sich ein etwa entstehender Beschlag auf der Kohle ablagern kann. — Hierbei können folgende Veränderungen eintreten: Leicht schmelzbare Substanzen, wie die meisten der Alkalisalze schmelzen und werden von der porösen Kohle aufgesaugt; die Verbindungen der alkalischen Erden und der Erdmetalle liefern meist weisse, ungeschmelzbare Massen und die der Schwermetalle werden zu Metallen reduziert und geben Metallkörner, teils mit, teils ohne Beschlag oder nur einen Beschlag ohne Metallkörner. Es geben:

Metallkörner ohne Beschlag.

Gold: gelbes, duktiles Korn, lässt sich in einer Reibschale zu einem Blättchen zerdrücken.

Silber: weisses, duktiles Korn, lässt sich in einer Reibschale zu einem Blättchen zerdrücken.

Kupfer: rot, duktil. — Kupfer liefert kein Korn, sondern eine rot bis rotbraun gefärbte Schlacke, die beim Zerreiben mit Wasser und darauffolgendem Abschlämmen der spezifisch leichteren Teile rote, glänzende Kupferfitterchen zurücklässt.

Metallkörner mit Beschlag.

Blei: weisses, sehr duktiles Korn, das auf Papier abfärbt und mit dem man auf Papier schreiben kann. Beschlag, heiss: citronengelb, kalt schwefelgelb, ist von einem weissen Saum von Bleicarbonat umgeben.

Wismuth: weisses, sprödes Korn, lässt sich leicht zu einem Pulver zerreiben. — Beschlag, heiss: orangefarben, kalt: citronengelb, häufig von einem gelblichweissen Saum von Wismuthcarbonat umgeben.

Zinn: weisses, duktiles Korn, lässt sich zu Blättchen zerdrücken. — Beschlag: weiss, meist unbedeutend.

Antimon: weiss, spröde. Beschlag: weiss, sehr bedeutend.

Beschlag ohne Metallkörner.

Zink: in der Hitze gelb, nach dem Erkalten weiss.

Cadmium: braun, in dünneren Schichten orange gelb oder rötlichbraun.

Keine Metallkörner, kein Beschlag.

Arsen: Knoblauchgeruch; manchmal geringer weisser Beschlag.

Quecksilber: zeigt keinen Geruch.

Graue oder schwarze, ungeschmolzene Massen.

Eisen, Kobalt, Mangan, Nickel, Platin.

Weisse, ungeschmelzbare Massen.¹⁾

Die Erden und die alkalischen Erden.

In diesem Falle befeuchtet man die auf der Kohle erhaltene Masse

¹⁾ Unschmelzbare oder sehr schwer schmelzbare weisse Oxyde, wie CaO , SnO_2 , BaO , MgO , Al_2O_3 , sowie viele Oxyde der seltenen Erdmetalle leuchten hierbei stark (Auer'sche Glühmasse) und zwar umso stärker, je höher sie erhitzt werden.

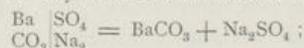
oder eine neue Probe der Analysensubstanz mit einem Tropfen Kobaltnitratlösung und glüht stark in der Oxydationsflamme. Tonerde liefert hierbei Thénard's Blau als eine blaue, unsmelzbare Masse; Zinkoxyd liefert Rinnmann's Grün; grüne Schlacke und Magnesia färbt sich schwach rot. — Auch manche Phosphate, Borate und Silikate geben unter denselben Bedingungen blau gefärbte Schlacken.

Grüne, unsmelzbare Schlacke.

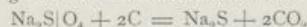
Chromoxyd und viele Verbindungen des Chroms.

Die Heparprobe. Freier Schwefel und schwefelhaltige Substanzen — Sulfate, Sulfite, Thiosulfate, Sulfide — geben auf der Kohle beim Zusammenschmelzen mit Soda mit Hilfe der Lötrohrflamme gelbe bis braune Schlacken: Hepar sulfuris. Bringt man eine derartige Schlacke auf einem blanken Silberstück mit einem Tröpfchen Wasser zusammen, zerdrückt sie und lässt kurze Zeit einwirken, so entstehen auf dem Silber braune bis schwarze Flecken von Schwefelsilber, die sich mit Wasser nicht abwaschen lassen.

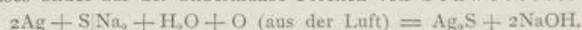
Erklärung. Liegt ein Sulfat vor, so bildet es beim Schmelzen mit Soda das entsprechende Carbonat oder Oxyd und Natriumsulfat:



das letztere wird durch den glühenden Kohlenstoff zu Schwefelnatrium reduziert:



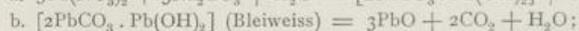
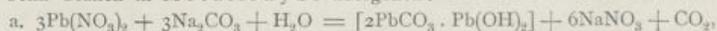
Dieses bildet auf der Silbermünze Flecken von Schwefelsilber:



Viel Jodmetall kann die Heparprobe vortäuschen; bringt man ein Kryställchen Jodkalium mit einem Tröpfchen Wasser auf eine blanke Silbermünze, so bildet sich fast augenblicklich ein grauer bis grauschwarzer Fleck, der mit der Zeit dunkler wird.

Erklärung zu den übrigen Versuchen auf der Kohle.

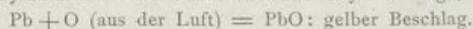
Das Alkalicarbonat führt bei Gegenwart von Wasser die Salze der Schwermetalle in Carbonate, basische Carbonate oder Hydroxyde über, die alle beim Glühen in Metalloxyde übergehen:



diese werden, teils durch die glühende Holzkohle, teils durch die glühenden Kohlentheilchen der Reduktionsflamme, zu Metall reduziert:



Solche Metalle, welche bei der Temperatur der Lötrohrflamme flüchtig sind und die in Dampfform durch den Luftsauerstoff oxydiert werden, geben neben Metallkörnern auch Beschläge oder überhaupt nur Beschläge; diese bestehen also aus den Oxyden der betreffenden Metalle: Oxydbeschläge.



Nehmen die Oxyde aus der Luft auch Kohlendioxyd auf, so entstehen gleichzeitig Carbonatbeschläge:



Die Salze der alkalischen Erden und Erdmetalle werden durch die Soda bei Gegenwart von Wasser zunächst in Carbonate oder Hydroxyde verwandelt,

die beim Glühen in die entsprechenden Metalloxyde übergehen, welche nicht weiter verändert, also durch glühende Kohle nicht reduziert werden.

Die Perlproben.

Untersuchung in der Phosphorsalz- und Boraxperle.

Man erhitzt am Oehr eines dünnen Platindrahts wenig Borax oder Phosphorsalz so lange, bis ein ruhig fließendes, klares, durchsichtiges Glas entstanden ist, fügt dann eine sehr geringe Menge der zu untersuchenden Substanz hinzu und hält die Perle wiederum in die Flamme, und zwar erhitzt man sie zuerst in der äusseren, der Oxydations-Flamme, dann in der inneren, der Reduktions-Flamme. Man beobachtet hierbei die Färbung sowohl der heissen als auch der erkalteten Perle. Die folgenden Metalle färben die Borax- und Phosphorsalzperle charakteristisch.

	Oxydationsflamme.	Reduktionsflamme.
Kobalt:	blau.	blau.
Chrom:	smaragdgrün.	smaragdgrün, auch die erkaltete Perle ist grün.
Kupfer:	Die Borax-Kupferperlen sind heiss: grünblau, kalt: fast rein blau. Die Phosphorsalz-Kupferperlen sind heiss: grün, kalt: grünblau.	rot, trübe, undurchsicht.; erhält man besonders bei Zusatz von Stanniol.
Mangan:	violett.	fast farblos.
Eisen:	heiss: gelb bis rot kalt: farblos.	heiss: rötlichgelb. kalt: grünlich, wird nahezu farblos.
Nickel:	braun.	grau.

Sind mehrere, die Borax- und Phosphorsalzperle färbende Metalle zugegen, so verdecken sich häufig die Einzelfärbungen mehr oder weniger.

Von selteneren Metallen, welche gefärbte Perlen geben, kommen die folgenden in Betracht.

Molybdän gibt in der Reduktionsflamme braune bis fast schwarze Borax-Perlen, die in der Oxydationsflamme gelb oder farblos werden. — Die Phosphorsalzperlen sind in der Reduktionsflamme grün, werden in der äusseren Flamme heller, aber nicht ganz farblos.

Titan gibt in der Oxydationsflamme farblose Perlen, in der Reduktionsflamme sind die Perlen heiss gelb, kalt violett gefärbt. — Bei Gegenwart von Eisen liefert Titan in der Reduktionsflamme braunrote bis blutrote Perlen.

Uran liefert in der Oxydationsflamme gelbe bis gelbgrüne Borax- und Phosphorsalzperlen, in der Reduktionsflamme grüne Perlen.

Wolfram in der Oxydationsflamme: farblose Perlen, in der Reduktionsflamme ist die Phosphorsalzperle blau, die Boraxperle gelb gefärbt.

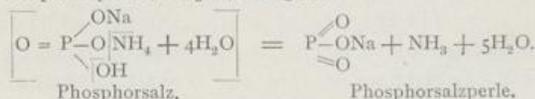
Kieselskelett. Die Phosphorsalzperle ist ferner von grosser Bedeutung für die Erkennung der Kieselsäure, besonders in den

natürlich vorkommenden Silikaten. Erhitzt man einen Splitter eines solchen Silikats in der Perle, so werden die Metalloxyde desselben gelöst und gleichzeitig Kieselsäureanhydrid ausgeschieden, das als weisse, ungelöst bleibende Masse in der geschmolzenen Perle herumschwimmt und ein sogenanntes Kieselskelett bildet. Die erkaltete Perle ist dann mit weissen, undurchsichtigen Stellen durchsetzt. — Spuren von Kieselerde werden bei längerem Erhitzen von der Phosphorsalzperle gelöst; ebenso lösen sich Silikate aus der Gruppe der Zeolithe in der Perle klar auf. Man verwende stets einen Krystalsplitter des betreffenden Minerals, das auf Kieselsäure untersucht werden soll, und nehme niemals das fein gepulverte Mineral. — Borax ist für den Nachweis der Kieselsäure nicht zu gebrauchen. —

Geringe Mengen von Aluminium-, Baryum-, Blei-, Calcium-, Magnesium- und Zinkverbindungen geben klare, farblose Perlen; liegen aber erheblichere Mengen dieser Metalle vor, so erhält man weisse, undurchsichtige Perlen. Bemerkenswert ist, dass Zinnoxid (SnO_2) weisse, emailleartige Perlen liefert, die aber mit dem Kieselskelett nicht gut verwechselt werden können.

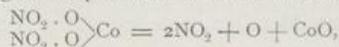
Bemerkungen zu den Perlproben.

Das sogenannte Phosphorsalz ist Natriumammoniumphosphat, $\text{PO}_4\text{Mg}(\text{NH}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, das beim Erhitzen unter Verlust von Wasser und Ammoniak in Natriummetaphosphat, PO_3Na , übergeht:

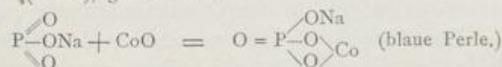


Das letztere, also die Phosphorsalzperle, löst im geschmolzenen Zustande Metalloxyde auf unter Bildung von Doppelsalzen der Orthophosphorsäure, von welchen verschiedene gefärbt sind = gefärbte Phosphorsalzperlen.

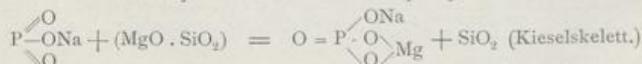
Kobaltnitrat geht beispielsweise zunächst in Kobaltoxydul, CoO , über:



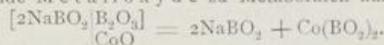
das von der geschmolzenen Perle zu blau gefärbtem Natriumkobalorthophosphat, $\text{PO}_4(\text{CoNa})$, gelöst wird:



Aus Silikaten scheidet das Natriummetaphosphat Kieselsäureanhydrid ab, indem es sich mit deren Metalloxyden ebenfalls zu Orthophosphaten verbindet:



Borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, verliert beim Erhitzen unter starkem Aufblähen sein Krystallwasser und bildet ein klares durchsichtiges Glas, das Boraxglas. Die Boraxperle besteht aus Boraxglas, also aus wasserfreiem Natriumtetraborat, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; dieses verhält sich so, wie wenn es aus Borsäureanhydrid und Natriummetaborat bestehen würde: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 = [2\text{NaBO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3]$ und löst daher im geschmolzenen Zustande Metalloxyde zu Metaboraten auf:



Die Flammenfärbungen.

Man erhitzt eine kleine Probe der zu untersuchenden Substanz an einem vorher ausgeglühten dünnen Platindrahte¹⁾ einige Minuten in der farblosen Flamme des Bunsenbrenners, befeuchtet hierauf die Substanz mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure und hält den Draht wiederum in die Flamme. — Zweckmässig schliesst man eine vorläufige spektroskopische Untersuchung an, falls die Analysesubstanz die Flamme färbt.

Folgende Metalle färben die Flamme und werden hierbei erkannt:

Natrium: intensiv gelbe Färbung; ein durch die Flamme beleuchteter Krystall von Kaliumbichromat erscheint hellgelb.

Kalium: violett, wird durch das gelbe Natriumlicht völlig verdeckt; betrachtet man die Flamme durch ein nicht zu dünnes Kobaltglas, so wird das Natriumlicht absorbiert und die rote Kaliumflamme wird sichtbar. — Auch Caesium und Rubidium färben die Flamme violett.

Lithium: karminrot, im Spektroskop eine rote Linie.

Baryum: gelbgrün, im Spektroskop grüne Linie und grüne Banden.

Strontium: karmoisinrot, mehrere gelbrote Banden und eine hellblaue Linie.

Calcium: ziegelrot, im Spektroskop sind ein orangegelbes und ein gelbgrünes Band für Calcium charakteristisch.

Thallium: smaragdgrün, im Spektroskop eine glänzende, grüne Linie.

Kupfer: grün, grünblau oder blau. Von den Halogenkupferverbindungen färben die des Chlors die Flamme blau, die des Broms blau mit grünem Rande und die des Jods in der äusseren Flamme rein grün.

Freie Borsäure färbt die Flamme gleichfalls schön grün.

Antimon, Arsen, Blei, Quecksilber: bläulichweiss.

Sind gleichzeitig mehrere Metalle vorhanden, welche die Flamme färben, so verdecken sich die Einzelfärbungen häufig mehr oder weniger. Dabei ist aber zu beachten, dass die verschiedenen Metalle und deren Chloride nicht im gleichen Grade flüchtig sind; die verschiedenen Färbungen, welche die Metalle der farblosen Flamme erteilen, treten häufig nacheinander auf; es empfiehlt sich daher immer die Platindrähte, an welchen sich die betreffenden Substanzen befinden, längere Zeit in

¹⁾ Zweckmässig hält man sich für die Flammenfärbungen einen oder mehrere dünne Platindrähte vorrätig, die man in verdünnter Salzsäure aufbewahrt und die man vor dem Gebrauche so lange ausglüht, bis sie die farblose Bunsenflamme nicht mehr färben. Die Salzsäure muss selbstverständlich von Zeit zu Zeit erneuert werden. Will man diese Drähte auch für die Untersuchungen mit dem Spektralapparat verwenden, so nehme man möglichst dünne Drähte und schmelze sie in Glasröhrchen, die einerseits offen sind, ein und nicht etwa in Glasstäbe.

die Flamme zu halten. Da die Chloride meistens die flüchtigsten Salze der Metalle sind, so befeuchtet man die zu untersuchende Substanz vor dem Erhitzen mit wenig konzentrierter Salzsäure, um, wenn überhaupt möglich, Chlormetalle zu erzeugen.

Die Vorprüfung auf Ferro- und Ferricyanverbindungen.

Man koche eine Probe der Analysesubstanz mit Natronlauge tüchtig aus, filtriere ab, säuere das Filtrat an und teile es in zwei Teile; den einen Teil versetze man mit Eisenchloridlösung: ein blauer N. oder eine Blaufärbung der Lösung zeigt Ferrocyanwasserstoff an; den anderen Teil bringe man mit Ferrosulfatlösung zusammen: Blauer N. oder Blaufärbung der Lösung deutet auf Ferricyanwasserstoff.

Ueber die Herstellung der Lösung der Analysesubstanz bei Gegenwart von Ferro- oder Ferricyaniden vergl. die Angaben von S. 18.

Die Vorprüfung mit konzentrierter Schwefelsäure.

In vielen Fällen wird auch diese Probe über die Natur der zu untersuchenden Substanz einigen Aufschluss geben. Man versetze in einem trockenen Reagensglase eine kleine Menge der zerriebenen Analysesubstanz mit 2 bis 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure; färbt sich die Säure gelb oder orangefarbig, so kann chlorsaures Salz vorhanden sein; ein Erwärmen des Säuregemisches ist dann wegen des etwa entstandenen sehr explosiven Chlordioxyds nicht zulässig. Tritt keine derartige Verfärbung ein, so erwärmt man das Gemisch zunächst gelinde, dann stärker; hierbei können folgende Dämpfe und Gase auftreten, die teils an der Farbe, teils am Geruch, teils mit Lackmuspapier erkannt werden:

Chlorwasserstoff aus Chloriden. — Schwefeldioxyd aus Sulfiten, Thiosulfaten, kann aber auch aus der Schwefelsäure selbst entstanden sein, nämlich durch Einwirkung der Säure auf gewisse Metalle, auf Kohle, Schwefel oder organische Substanzen wie Weinsäure, Zucker, Stärke; bei den letzteren Stoffen tritt starke Verkohlung ein: die Schwefelsäure färbt sich schwarz. — Kohlendioxyd, aus Carbonaten oder Oxalaten. — Kohlenoxyd, aus Oxalaten, Formiaten, Cyanverbindungen. Stickstoffdioxyd aus Nitriten. Die Erkennung dieser Gase ist auf Seite 7 angegeben. — Chlor, gelb, Geruch, aus Chloriden bei Gegenwart oxydierend wirkender Substanzen. — Brom, gelbbraune bis braune Dämpfe, Geruch, aus Bromiden; der zunächst frei gemachte HBr wird durch die Schwefelsäure zu Br₂ und H₂O oxydiert. — Jod, aus Jodiden. Erklärung wie bei Bromiden.

Siliciumfluorid (SiF₄), farblose, stechend riechende Dämpfe, die Wasser trüben, resp. eine weisse Gallertbildung in einem an einem Glasstabe befindlichen Wassertropfen bewirken, aus Fluoriden. Vorprobe auf Fluorverbindungen.

Vorproben, die man mit Mineralien anstellen kann.

Hat man ein Mineral zu analysieren, so kann man durch die folgenden chemischen Vorproben die Natur desselben schon zum voraus mit grosser Sicherheit ermitteln, d. h. man kann auf Grund der erhaltenen Resultate angeben, ob ein Silikat, Carbonat, Phosphat, Sulfat oder Schwefelmetall zur Untersuchung vorliegt.

Man bringt einen Splitter des Minerals, nicht das feine Pulver, in die Phosphorsalzperle und sieht zu, ob man hierbei ein Kieselskelett erhält: Silikate und Quarz.

Eine Probe des fein gepulverten Minerals übergiesst man mit mässig verdünnter Salpetersäure und erhitzt zum Sieden; ein Carbonat löst sich unter Aufbrausen auf: Probe mit Barytwasser auf Kohlendioxyd; gleichzeitig kann man die erhaltene Lösung des Minerals für die Phosphorsäureprobe mit Ammoniummolybdat benützen. Die natürlich vorkommenden Phosphate Apatit, Phosphorit und Pyromorphit sind in siedender Salpetersäure löslich.

Eine weitere Probe des Minerals wird im beiderseits offenen Rohr stark geglüht: Schwefelmetalle — Kiese, Blenden, Glanze — entwickeln hierbei Schwefeldioxyd, das an seinem stechenden Geruch erkannt wird; viele derselben liefern gleichzeitig ein Sublimat (As_2O_3 , Sb_2O_3). Manche Schwefelmetalle, wie Grausspiessglanzerz, Zinkblende, entwickeln beim Erhitzen mit starker Salzsäure Schwefelwasserstoff: Probe mit Bleipapier.

Sulfate, wie Schwerspath, Coelestin, Gyps, geben die Heparprobe; selbstverständlich ist dieselbe nur dann beweisend für das Vorhandensein eines Sulfats, wenn Schwefelmetalle nicht zugegen sind.

Herstellung der Lösung von Mineralien. Ein Silikat wird nach den auf S. 22 gemachten Angaben aufgeschlossen. — Ein Carbonat bringt man durch Erhitzen mit starker Salzsäure in Lösung. — Ein Phosphat wird mit konzentrierter Salpetersäure und ein Schwefelmetall wird ebenfalls mit konzentrierter oder rauchender Salpetersäure oder besser mit Hilfe von Königswasser gelöst. Selbstverständlich muss die überschüssige konzentrierte Mineralsäure derartiger Lösungen, vor dem Einleiten von Schwefelwasserstoff, grösstenteils verdampft werden. — Ein Sulfat wird durch Schmelzen mit Soda aufgeschlossen; und manche natürlich vorkommenden Metalloxyde wie Korund (Al_2O_3) und Rutil (TiO_2) müssen zum Zweck ihrer Aufschliessung im Platintiegel mit Kaliumbisulfat, $KHSO_4$, zusammenschmolzen werden. — Zinnstein (SnO_2) wird am besten durch Schmelzen mit Schwefel und Soda oder mit Aetznatron in eine lösliche Verbindung übergeführt, oder er wird durch Schmelzen mit Cyankalium zu metallischem Zinn reduziert.

Ueber Auflösung und Aufschliessung.

A. Die Herstellung der Lösung einer Analysensubstanz für die Untersuchung auf Metalle (Kationen).

Liegt eine Flüssigkeit zur Untersuchung vor, so kann sie nach dem, in dem folgenden Hauptabschnitt gemachten Angaben meist direkt auf Metalle untersucht werden.

Feste Stoffe hingegen müssen für diese Untersuchung erst in Lösung gebracht werden; krystallisierte Stoffe, Mineralien, die nur gröblich zerkleinerten Substanzen und die nicht homogenen Mischungen müssen zunächst fein zerrieben werden. — Mineralien und Gesteine werden erst in einem Stahlmörser zerkleinert; das so erhaltene grobe Pulver wird in einer Achatreibeischaale in ein möglichst feines Pulver verwandelt; in vielen Fällen, besonders bei Silikaten, empfiehlt es sich, das erhaltene Pulver nochmals durch ein feinmaschiges Sieb zu schlagen oder zu beuteln.

Als Lösungsmittel wendet man an: Wasser, Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser. — Um das richtige, vielmehr geeignetste Lösungsmittel für eine Analysensubstanz zu finden, führt man zunächst einige orientierende Vorversuche aus; man erhitzt eine kleine Probe der fein gepulverten Substanz mit ziemlich viel Wasser zum Sieden; bleibt hierbei ein Rückstand, so giesst oder filtriert man die wässrige Flüssigkeit ab und erhitzt den ungelöst gebliebenen Teil oder eine neue Probe der gepulverten Analysensubstanz mit verdünnter Salzsäure, eventuell unter Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Säure, zum Sieden. Geht auch hierbei nicht Alles in Lösung, so lässt man in der gleichen Weise auf eine weitere Probe der Analysensubstanz verdünnte und konzentrierte Salpetersäure und schliesslich Königswasser einwirken. — Hat man in dieser Weise durch Probeversuche das richtige Lösungsmittel für die zu untersuchende Substanz gefunden, so löst man, für die Untersuchung auf Kationen, etwa 2 bis 3 g derselben in dem betreffenden Lösungsmittel auf; hierbei vermeide man einen zu grossen Ueber-

schuss
wasser
folgend
Bl
Säuren
in dem
Angabe

Ha
verdün
werden
einig
suchun
zeln e
zu unte
und w
viel
Königs
vom g
werden
säure
auf ein
dann t
wäss
sich hi
die T
herrüh
Salze
Tropfe
Lösung
kann r
mit S

1)
zu acht
unlös
Baryt
nitrat
krystall
werden.

2)
Wasser
eine Sa
Sa
Kochen
wird se
Luftdru
A u

schuss von Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser. Die erhaltene Lösung werde nach den sechs Gruppen des folgenden Hauptabschnittes auf Metalle untersucht.

Bleibt beim Auskochen einer Analysesubstanz mit Wasser und Säuren ein unlöslicher Rückstand¹⁾, so wird dieser nach den, in dem folgenden Abschnitt B über »Aufschliessungen«, gemachten Angaben für sich untersucht.

Hat man durch successives Auskochen einer Substanz mit Wasser, verdünnten und konzentrierten Säuren mehrere Auszüge erhalten, so werden dieselben für die Untersuchung auf Metalle in der Regel vereinigt. Nur in verhältnismässig seltenen Fällen, wie bei der Untersuchung mancher Naturprodukte, wird es erwünscht sein, die einzelnen Auszüge wie den wässerigen Auszug für sich auf Metalle zu untersuchen, wenn man also erfahren will, welche Stoffe in die wässerige und welche in die mineralische Lösung übergehen. Ein Auszug, der viel freie Mineralsäure, besonders viel freie Salpetersäure oder Königswasser enthält, muss vor dem Einleiten von Schwefelwasserstoff vom grössten Teil der überschüssigen Säure durch Eindampfen befreit werden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass Salzsäure wie auch Salpetersäure erst von einer bestimmten Konzentration an verdampfen²⁾. Die auf ein kleineres Volumen eingedampfte, noch saure Flüssigkeit wird dann unter Umschütteln vorsichtig mit Wasser verdünnt, bzw. wird der wässerige Auszug der Analysesubstanz allmählich zugemischt. Trübt sich hierbei die Flüssigkeit milchig, so hört man mit dem Wasserzusatz auf; die Trübung kann von Antimon, Wismuth und auch Zinn herrühren, welche aus ihrer sauren Lösung durch viel Wasser als basische Salze gefällt werden. In einem solchen Falle fügt man wieder einige Tropfen verdünnte Salzsäure zu, kocht auf, so dass wieder eine klare Lösung entsteht; sollte hierzu allzuviel Säure erforderlich sein, so kann man auch direkt die noch trübe Flüssigkeit unter Umschütteln mit Schwefelwasserstoff gut sättigen; die in Betracht kommenden

¹⁾ Es ist beim Auflösen von Substanzen in konz. Mineralsäuren wohl darauf zu achten, dass viele, in Wasser leicht lösliche Stoffe in den konz. Säuren fast unlöslich sind. Versetzt man z. B. eine wässerige Natrium- oder Baryumchloridlösung (1 : 10) mit konz. Salzsäure, oder eine Bleinitratlösung mit konz. Salpetersäure, so entstehen reichliche, krystallinische Niederschläge, die erst auf Zusatz von viel Wasser wieder gelöst werden.

²⁾ Destilliert man verdünnte Salpetersäure, so geht anfangs reines Wasser über; die Siedetemperatur steigt allmählich auf 123°, bei welcher Temperatur eine Salpetersäure von 68% HNO₃ unzersetzt überdestilliert.

Salzsäure verhält sich ähnlich; eine verdünnte Salzsäure gibt beim Kochen Wasser ab und wird stärker, eine konz. Säure gibt Chlorwasserstoff ab und wird schwächer. In beiden Fällen erhält man zuletzt eine Säure, welche unter gew. Luftdruck bei 110° C siedet und circa 20% Chlorwasserstoff enthält.

basischen Salze werden hierbei vollständig in Schwefelmetalle übergeführt.

Spiessige Krystallnadeln, welche sich aus einer heissen, mit Salzsäure bereiteten Lösung einer Substanz während des Erkalten ausscheiden, bestehen meist aus Bleichlorid; um sie als solches bestimmt nachzuweisen, werden sie abfiltriert, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen, dann in siedendem Wasser gelöst; in dieser Lösung sucht man das Blei mit Kaliumchromat, verdünnter Schwefelsäure und mit Schwefelwasserstoff nachzuweisen. — Bleijodid kann sich aus einer heiss bereiteten Lösung beim Erkalten in glänzenden, goldgelben Blättchen ausscheiden; man filtriere dieselben ab und weise darin Blei und Jod nach.

Bereitung der Lösung bei Gegenwart von Ferro- und Ferricyanverbindungen.

Ferro- und Ferricyanide — und andere komplexe Cyanverbindungen — erschweren den sicheren Nachweis vieler Metalle mehr oder weniger oder machen ihn ganz unmöglich; hat die Vorprobe von Seite 14 deren Vorhandensein ergeben, so muss die Lösung der Analysesubstanz nach dem folgenden Verfahren hergestellt werden.

Liegen lösliche Ferro- oder Ferricyanide vor, ist also die zu analysierende Substanz in Wasser, Salzsäure oder Salpetersäure löslich, so verfähre man wie folgt: Man rühre in einem Porzellanschälchen 2 bis 3 g der fein gepulverten Analysesubstanz mit 20 bis 30 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zu einem dünnen Brei an und erhitzte diesen zunächst ganz gelinde, dann stärker, so lange, bis eine herausgenommene, mit Wasser verdünnte Probe durch Eisenchlorid und durch Ferrosulfat nicht mehr gebläut wird; dann füge man etwas Salzsäure zu, koche auf, um entstandene schwer lösliche basische Sulfate in Lösung zu bringen, verdünne mit Wasser und filtriere ab; bleibt hierbei ein Rückstand, so muss dieser auf $BaSO_4$, $SrSO_4$ und $PbSO_4$ untersucht werden. Die erhaltene Lösung untersuche man nach dem analytischen Gang auf Metalle. — Durch diese Behandlung mit Schwefelsäure werden alle komplexen Cyanverbindungen vollständig zersetzt, und die an Cyan gebundenen Metalle gehen als schwefelsaure Salze in Lösung. Erklärung S. 25.

Enthält eine Analysesubstanz neben löslichen Stoffen in Säuren unlösliche Ferro- oder Ferricyanverbindungen, wie Berlinerblau oder Ferrocyanokupfer, so kann man die ersteren durch Auskochen mit Wasser, Salzsäure und Salpetersäure in Lösung bringen und den bleibenden unlöslichen Rückstand nach S. 25 für sich untersuchen, oder man erhitzt nach den obigen Angaben die ursprüngliche Analysesubstanz direkt mit Schwefelsäure und untersucht die hierbei erhaltene Lösung auf Metalle.

Bemerkungen: Bei der Einwirkung von Salzsäure oder Salpetersäure auf eine Analysesubstanz können folgende leicht nachweisbare Gase und Dämpfe auftreten:

Kohlendioxyd: entweicht aus Carbonaten unter Aufbrausen, trübt Barytwasser.

Schwefelwasserstoff: aus Schwefelmetallen, Geruch, schwärzt ein mit Bleiacetatlösung befeuchtetes Papier. Starke Salpetersäure und Königswasser zersetzen die Schwefelmetalle unter Abscheidung von Schwefel.

Stickstoffdioxyd: aus Nitriten, gelbbraune Dämpfe.

Blausäure: aus Cyaniden, und Schwefeldioxyd aus schwefligsauren Salzen werden an ihrem charakteristischen Geruch erkannt.

Chlor: erkennbar am Geruch und an der Farbe, wird bei der Einwirkung von Salzsäure auf eine Substanz frei, wenn diese ein Superoxyd, Hypochlorit, Chlorat, Chromat oder Dichromat enthält.

Brom- und Joddämpfe: erkennbar am Geruch und an der Farbe, werden aus Bromiden bzw. Jodiden frei, wenn z. B. die Analysesubstanz in heisser konzentrierter Salpetersäure oder in Königswasser gelöst wird.

Auch unlösliche oder schwer lösliche Säuren können aus ihren Verbindungen durch Zusatz von Salz- oder Salpetersäure ausgeschieden werden; es kommen in Betracht: Borsäure, Kieselsäure, Wolframsäure, Molybdänsäure, Benzoëssäure, Salicylsäure. Ferner kann Schwefel aus Thiosulfaten und Polysulfiden gefällt werden.

B. Die Aufschliessung der in Säuren unlöslichen oder schwer löslichen Substanzen¹⁾.

Eine verhältnismässig kleine Zahl von anorganischen Substanzen ist in Wasser und in Mineralsäuren unlöslich oder richtiger gesagt, nahezu unlöslich. Derartige Stoffe müssen zum Zweck ihrer chemischen Untersuchung »aufgeschlossen«, d. h. in lösliche Verbindungsformen übergeführt werden. Sind dieselben mit löslichen Substanzen gemengt, so müssen die letzteren durch successives Auskochen mit Wasser, Salz- oder Salpetersäure und nochmaliges Ausziehen mit heissem Wasser vollständig in Lösung gebracht werden. Die so hergestellten Auszüge der Analysesubstanz werden gemischt und, nach dem Verdampfen des grössten Theils der freien Mineralsäure, nach dem Analysengang auf Metalle und derjenige Teil, welcher ungelöst bleibt, wird nach den unten stehenden Angaben für sich untersucht. In einem

¹⁾ Substanzen, welche in Wasser und in Säuren absolut unlöslich sind, gibt es nicht! Selbst Substanzen wie Baryumsulfat, Silberchlorid, Quecksilberchlorür, die man als wasserunlösliche zu bezeichnen pflegt, werden von Wasser in recht merklicher Menge gelöst. Aus dem elektrischen Leitvermögen von Lösungen haben Kohlrausch und Rose die Löslichkeit vieler sogenannter unlöslichen Stoffe in Wasser bestimmt; nach ihren Versuchsergebnissen vermag 1 Liter Wasser bei 15° C zu lösen: 0.1 mg AgJ, 0.4 mg AgBr, 0.5 mg Hg₂, 1.7 mg AgCl, 3.2 mg Hg₂Cl₂, 2.6 mg BaSO₄, 10.7 mg SrSO₄, 2070 mg CaSO₄.

solchen Falle sind also zwei getrennte Analysen auszuführen; die eine Analyse erstreckt sich auf die Ermittlung der löslichen Bestandteile, die andere auf die des unlöslichen Teils der Analysesubstanz. Bei derartigen Untersuchungen handelt es sich in den meisten Fällen um die folgenden schwer löslichen Substanzen:

Sulfate von Baryum, Blei¹⁾, Strontium, sämtliche weiss.

Kieselsäureanhydrid und viele **Silikate**, meist ungefärbt.

Chromoxyd, grün; **Chrom Eisenstein**, grauschwarz.

Fluoride, wie Flussspath, CaF_2 , Kryolith $[\text{AlF}_6]\text{Na}_3$, weiss.

Zinnoxid, **Metaziansäure**, und natürlich vorkommendes Zinnoxid: Zinnstein; sämtliche weiss.

Aluminiumoxyd, stark geglühtes und natürlich vorkommendes: Korund, Smirgel.

Ferro- und Ferricyanverbindungen, gefärbt wie Berlinerblau, Ferrocyan Kupfer.

Silberchlorid, weiss, wird am Lichte violett, **Silberbromid** gelblich und **Silberjodid**²⁾, gelb, werden am Lichte grau.

Schwefel, gelb.

Kohlenstoff, schwarz, ausgenommen **D i a m a n t**, der meist farblos ist.

Roter Phosphor³⁾.

a) **Vorprüfungen mit der „unlöslichen Substanz“.**

Um den richtigen Weg der Aufschliessung einschlagen zu können, muss erst die Natur der unlöslichen Substanz festgestellt werden, d. h. man muss durch folgende **Vorproben** zu ermitteln suchen, ob ein Sulfat, ein Silikat, oder eine Silberverbindung etc. zur Untersuchung vorliegt.

Die Probe auf der Kohle vor dem Lötrohr.

a. Mit **Soda**. Eine Probe des unlöslichen Teils der Analysesubstanz wird mit etwa der doppelten Menge Soda auf der Kohle vor dem Lötrohr erhitzt.

α. Eine Heparprobe zeigt Sulfate sowie freien Schwefel an.

β. Man erhält ein Metallkorn. Man löst es von der Kohle möglichst vollständig los, spült es mit heissem Wasser aus und teilt es in zwei Teile. Den einen Teil des Kornes erhitzt man mit

¹⁾ Bleisulfat geht bei längerem Kochen mit viel Salpetersäure oder konzentrierter Salzsäure vollständig in Lösung; beim Erkalten der salzsauren Lösung scheidet sich Bleichlorid in Krystallnadeln aus.

²⁾ Silberbromid und Silberjodid werden bei längerem Kochen mit Königswasser in Silberchlorid übergeführt.

³⁾ Ist die Analysesubstanz rot oder rotbraun gefärbt und gibt sie bei der Vorprobe im Glühröhrchen ein gelbes, nach Phosphor riechendes Sublimat, das beim Erhitzen unter Luftzutritt verbrennt, so ist sehr wahrscheinlich roter Phosphor vorhanden. Will man diesen als solchen isolieren, so kocht man die Substanz nur mit Wasser und Salzsäure aus, wobei der rote Phosphor ungelöst bleibt.

wenig konzentrierter Salpetersäure; geht es vollständig und klar in Lösung, so ist die Abwesenheit von Zinn erwiesen; gibt die mit Wasser verdünnte, salpetersaure Lösung mit Salzsäure einen weissen, käsigen Niederschlag, so ist Silber, und trübt sie sich mit verdünnter Schwefelsäure, so ist Blei nachgewiesen. Im letzteren Fall erhält man auf der Kohle ausser dem Metallkorn einen gelblichen Beschlag.

Ist das Metallkorn von Salpetersäure zu einem weissen Pulver oxydiert worden, so dürfte Zinn vorhanden sein; man löst dann den zweiten Teil des erhaltenen Kornes in wenig heisser konzentrierter Salzsäure auf und versetzt die Lösung mit Quecksilberchlorid; ein weisser (Hg_2Cl_2), eventuell grau werdender Niederschlag zeigt dann Zinn an.

b. Mit Cyankalium. Zinnoxid wird am leichtesten reduziert, wenn es mit der 3- bis 4-fachen Menge Cyankalium, ohne Soda, auf der Kohle zusammengeschmolzen wird; man erhält kleinere Metallkugeln und einen weissen Beschlag: $\text{SnO}_2 + 2\text{CNK} = \text{Sn} + 2\text{CNOK}$. Die ausgewaschenen Metallkugeln löst man in wenig heisser Salzsäure auf und prüft diese Lösung mit HgCl_2 auf Zinn.

Die Probe in der Phosphorsalzperle.

- a. Kieselskelett zeigt Kieselsäure oder ein Silikat an.
- b. Grüne Perle: Chromoxyd oder Chromeisenstein.
- c. Perle, heiss: rotgelb, kalt: farblos: Eisenoxyd.

Die Probe am Platindraht in der farblosen Flamme.

- Grünfärbung: Baryum (BaSO_4).
Karmoisinrote Färbung: Strontium (SrSO_4).

Die Vorprobe auf Ferro- und Ferricyanide.

Falls ein gefärbter unlöslicher Rückstand vorliegt, kocht man eine Probe desselben mit Natronlauge, filtriert ab, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und fügt Ferrosulfat und Ferrichlorid hinzu; entsteht ein blauer Niederschlag, so sind Ferri- bez. Ferrocyanide zugegen.

Die Vorprobe auf Fluoride.

Erhitzen der trockenen Substanz mit Sand + konz. Schwefelsäure und Untersuchung der auftretenden Dämpfe im Wassertropfen: Bildung einer Gallerte, falls ein Fluorid vorliegt.

- b) Die eigentliche Aufschliessung der „unlöslichen Substanz“.

= »Rückstand R«.

Hat man bei der Vorprüfung des unlöslichen Rückstandes R ein Sulfate. Metallkorn, einen gelben Beschlag und gleichzeitig die Heparprobe erhalten, so deutet dies auf die Anwesenheit von Bleisulfat. Man erhitzt dann eine neue Probe des unlöslichen Rückstandes mit basisch-weinsaurem Ammonium, filtriert ab, säuert das Filtrat mit Essigsäure an und prüft mit Kaliumchromat auf Blei. — Baryum- und Strontiumsulfat sind in basisch-weinsaurem Ammonium unlöslich; bleibt also bei obiger Behandlungsweise des »Rückstandes R« ein

Teil ungelöst, so muss dieser für sich aufgeschlossen werden. Man schmilzt diesen Teil in einem Platintiegel¹⁾ mit etwa der vierfachen Menge trockener Soda zusammen, kocht die Schmelze mit wenig Wasser aus, filtriert ab, wäscht den Filtrerrückstand, der aus BaCO₃, SrCO₃ (CaCO₃) und auch aus bas. PbCO₃²⁾ bestehen kann, so lange mit Sodalösung aus, bis in der Waschflüssigkeit, die mit Salzsäure angesäuert und mit Baryumchlorid versetzt wird, Schwefelsäure nicht mehr nachgewiesen werden kann, löst ihn alsdann in wenig heisser Salzsäure auf und untersucht die erhaltene Lösung nach dem analytischen Gang auf Blei, Baryum, Strontium und auch auf Calcium.

Auch durch längeres Kochen mit konzentrierter Sodalösung lassen sich Blei-, Strontium- und Calciumsulfat in Carbonate überführen. Bei Baryumsulfat tritt die Umsetzung nur teilweise ein, weil diese Reaktion eine umkehrbare ist:



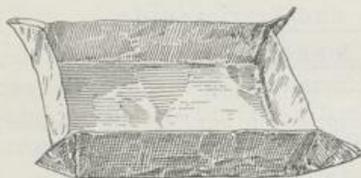
Wenn aber das BaSO₄ wiederholt mit neuen Mengen Sodalösung tüchtig ausgekocht wird, so kann es auch hierdurch nahezu vollständig in BaCO₃ verwandelt werden.

Silikate.

Nur wenige der natürlich vorkommenden Silikate, wie Zeolithe, werden durch Erhitzen mit Salzsäure unter Abscheidung von Kieselsäure zersetzt; auch verschiedene künstlich hergestellte Silikate, wie Portlandzement und manche Schlacken werden ebenfalls durch Salzsäure zerlegt.

a) Die Aufschliessung mit Salzsäure.

Fig. 2.



Um derartige, durch Salzsäure aufschliessbare Silikate zu zerlegen, rührt man in einer Porzellanschale die sehr feingepulverte Substanz mit mässig verdünnter Salzsäure an, dampft auf dem Wasserbade oder über kleiner Flamme auf der Asbestplatte zur staubigen Trockne

ein, durchfeuchtet den Rückstand mit konzentrierter Salzsäure und lässt etwa 1/4 Stunde stehen, um etwa entstandene basische Chloride von Aluminium, Eisen und Magnesium in Lösung zu bringen; dann fügt man heisses Wasser zu, rührt gut durch und filtriert ab; das Filtrat enthält die an Kieselsäure gebundenen Metalle als Chloride; es wird nach dem analytischen Gang auf Metalle untersucht; auf dem Filter befindet sich die abgeschiedene Kieselsäure, eventuell gemengt mit Titansäure und Baryumsulfat.

¹⁾ In Ermangelung eines Platintiegels wird man auch mit einem Platinblech von etwa 5 bis 4 cm Seitenlänge auskommen, indem man die vier Kanten desselben hochbiegt und so eine flache »Platinwanne« daraus formt, wie Fig. 2 veranschaulicht.

²⁾ Wenn nämlich vorhandenes Bleisulfat beim Erhitzen mit basischen Ammoniumtartrat nicht vollständig gelöst wurde.

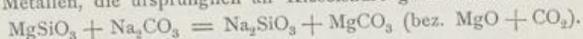
b)
D
Glimm
unvoll
zum Z
natri
M
6-fach
Natri
Soda
einige
Gebli
ganze
Silika
über
in ei
und
so ni
ein
Anga
Kies
dem
unter
I
sili
denje
löst
und
Chl
eine
—
ka
wan
gene
darf
star

b) Die Aufschliessung durch Schmelzen mit Kalium-Natriumcarbonat.

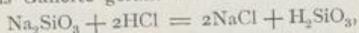
Die meisten der natürlich vorkommenden Silikate, wie Feldspath, Glimmer, Granat, Asbest werden durch Salzsäure gar nicht oder nur unvollständig zerlegt. Derartige Silikate werden in der Regel, wenigstens zum Zweck ihrer qualitativen Untersuchung, mit Hilfe von Kaliumnatriumcarbonat oder mit Flussäure aufgeschlossen.

Man mischt das sehr fein gepulverte Silikat mit etwa der 6-fachen Menge trockner Soda — besser nimmt man ein Gemisch von Natrium- und Kaliumcarbonat, weil dieses leichter schmilzt als reine Soda — und erhitzt diese Mischung in einem Platintiegel zunächst einige Zeit über der einfachen Bunsenflamme, dann stark über dem Gebläse so lange, bis die Kohlendioxydentwicklung beendigt und die ganze Masse zusammengeschmolzen ist. Bei schwer aufschliessbaren Silikaten muss die bereits ruhig fliessende Masse noch weitere 10 Minuten über dem Gebläse erhitzt werden. Den erkalteten Tiegel¹⁾ bringt man in eine geräumige Porzellanschale, fügt Salzsäure im Ueberschuss hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade; ist der Inhalt des Tiegels losgelöst, so nimmt man den letzteren heraus, dampft die salzsaure Lösung zur Trockne ein und verfährt mit dem Rückstand nach den unter a) gemachten Angaben. Die schliesslich erhaltene salzsaure Lösung, welche die an Kieselsäure gebunden gewesenen Metalle als Chloride enthält, wird nach dem analytischen Gang auf Metalle, ausgenommen auf Alkalimetalle, untersucht.

Ein Silikat gibt beim Zusammenschmelzen mit Soda lösliches Natriumsilikat und unlösliche oder schwer lösliche Carbonate oder Oxyde von denjenigen Metallen, die ursprünglich an Kieselsäure gebunden waren:



Salzsäure scheidet aus dem ersteren Kieselsäure ab, die zum Teil gelöst bleibt, zum Teil als Gallerte gefällt wird:



und löst gleichzeitig die bei der Schmelze entstandenen Oxyde und Carbonate zu Chloriden auf:



c) Die Aufschliessung mit Flussäure²⁾.

Diese Aufschliessung ist immer nötig, wenn man ein Silikat auf einen Gehalt an Alkalien und Titansäure zu prüfen hat.

¹⁾ Man kann auch den noch glühenden Tiegel durch Eintauchen in kaltes Wasser rasch abkühlen, wobei sich dessen Inhalt leicht von der Tiegelfwand löst, so dass der Schmelzkuchen ohne weiteres aus dem Tiegel herausgenommen werden kann.

²⁾ Die Flussäure, welche man für derartige Aufschliessungen verwendet, darf beim Eindampfen in einer Platinschale keinen alkalihaltigen festen Rückstand geben.

Man versetzt das in einer Platinschale befindliche, höchst fein gepulverte Silikat mit soviel reiner Flusssäure, dass ein dünner Brei entsteht, erhitzt dieses Gemisch, unter zeitweiligem Umrühren mit einem Platindraht, einige Zeit auf dem Wasserbade oder mit kleiner Flamme auf der Asbestplatte ganz gelinde, fügt dann einige Tropfen reine konzentrierte Schwefelsäure zu und erhitzt nun über freier Flamme unter einem Abzuge, bis der grösste Teil der überschüssigen Schwefelsäure verdampft ist; hierauf verdünnt man mit heissem Wasser, erwärmt noch kurze Zeit auf dem Wasserbade und filtriert ab. Das Filtrat wird nach dem analytischen Gang auf Metalle, einschliesslich auf Alkalimetalle, untersucht. — Ein hierbei bleibender Rückstand kann aus Titansäure, aber auch aus Baryumsulfat bestehen; zur Prüfung auf Titansäure wird er mit Kaliumbisulfat zusammengeschmolzen. Vergl. die unter Titan gemachten Angaben.

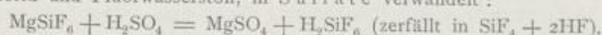
Flusssäure löst Kieselsäure (Quarz) zu Siliciumtetrafluorid auf, das als Gas entweicht:



und führt Silikate in Silicofluoride über



die letzteren werden durch heisse Schwefelsäure, unter Entwicklung von Siliciumfluorid und Fluorwasserstoff, in Sulfate verwandelt:



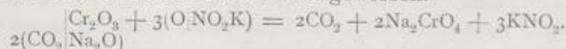
Reine Kieselsäure hinterlässt beim Abdampfen mit Flusssäure keinen, Quarzsand meist einen geringen und ein Silikat einen recht erheblichen Rückstand.

Fluoride werden in einer Platinschale mit wenig reiner konzentrierter Schwefelsäure angerührt, dann einige Zeit auf dem Wasserbade, oder mit kleiner Flamme auf der Asbestplatte, nur gelinde erhitzt, um das Fluorid vollständig zu zersetzen; dann wird durch stärkeres Erhitzen über freier Flamme der grösste Teil der überschüssigen Schwefelsäure verdampft¹⁾, schliesslich wird mit heissem Wasser verdünnt und filtriert. Das Filtrat wird nach dem analytischen Gang auf Metalle untersucht; bleibt ein Rückstand auf dem Filter, so kann dieser unlösliche Sulfate enthalten, die nach den obigen Angaben aufgeschlossen werden.

Schwefelsäure führt Fluoride in Sulfate über:



Chromoxyd, grün, wird im Platintiegel oder auf einem Platinblech (Fig. 2) mit etwa der vierfachen Menge eines Soda-Salpetergemisches zusammengeschmolzen, die gelbe Schmelze wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Essigsäure angesäuert, und die Chromsäure mit Bleiacetat oder mit Silbernitrat nachgewiesen.

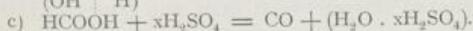
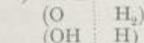


¹⁾ Ein vollständiges Verdampfen der Schwefelsäure oder gar ein Glühen ist nicht zu empfehlen, weil sonst in Wasser unlösliche basische Sulfate entstehen können.

Chromeisenstein, grauschwarz. Man erhitzt das sehr fein gepulverte Mineral in einem Platintiegel mit etwa der zehnfachen Menge Kaliumbisulfat (KHSO_4) zunächst über der einfachen Flamme etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang gelinde, erhitzt dann bei sehr langsam steigender Temperatur stärker, bis eine klare Schmelze entstanden ist; dann lässt man erkalten, zerreibt den Tiegelinhalt mit etwa der gleichen Menge einer Mischung aus gleichen Teilen Soda und chlorsaurem Kalium und erhitzt wiederum so lange, bis die Masse zusammengeschmolzen ist. Man kocht die erkaltete Schmelze mit Wasser aus, filtriert ab und weist in dem durch Alkalichromat gelb gefärbten Filtrat nach den obigen Angaben die Chromsäure nach; den Filterrückstand löst man andererseits in heisser konzentrierter Salzsäure auf und untersucht diese Lösung auf Metalle, ausgenommen auf Alkalimetalle.

Ferro- und Ferrocyanide werden in einem Porzellanschälchen mit wenig konzentrierter Schwefelsäure (etwa 20 bis 30 Tropfen) zunächst nur gelinde erwärmt, damit die Cyanverbindungen vollständig zersetzt werden, dann wird durch stärkeres Erhitzen der grösste Teil der überschüssigen Schwefelsäure abgeraucht. Den Rückstand erwärmt man mit etwas konzentrierter Salzsäure, um etwa gebildete basische Sulfate in Lösung zu bringen, verdünnt hierauf mit Wasser, kocht auf, filtriert und untersucht das Filtrat nach dem analytischen Gang auf Metalle. Bleibt beim Auflösen in Salzsäure und Wasser ein erheblicher Rückstand, so ist er nach den obigen Angaben auf unlösliche Sulfate zu untersuchen.

Durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure werden alle Ferro- und Ferricyanverbindungen, überhaupt alle komplexen Cyanverbindungen, zersetzt; die Metalle gehen als Sulfate in Lösung, der Stickstoff des Cyans wird in Ammoniumsulfat und dessen Kohlenstoff in Kohlenoxyd übergeführt:

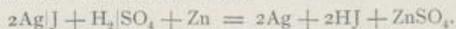


Silberverbindungen. a. Aufschliessung mit Soda. Man schmilzt sie, vorher gut ausgetrocknet, in einem Porzellantiegel mit etwa der vierfachen Menge Soda oder Kaliumnatrium-Carbonat über dem Gebläse zusammen, kocht die Schmelze mit Wasser aus, filtriert ab und untersucht das Filtrat auf Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff¹⁾; der Filterrückstand, der aus Silber besteht, wird mit heissem Wasser ausgewaschen, in möglichst wenig heisser, konzentrierter Salpetersäure gelöst, und das Silber in dieser, mit Wasser verdünnten Lösung mittels Salzsäure nachgewiesen.

b. Aufschliessung mit Zinkstaub. Oder man schüttelt die

¹⁾ Hat man die Analysensubstanz vorher mit Salzsäure oder Königswasser ausgekocht, so ist eine Prüfung auf Chlorwasserstoff überflüssig.

betreffende Silberverbindung mit Zinkstaub, wenig Wasser und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure gut durch und filtriert nach einiger Zeit ab; das Filtrat untersucht man in der üblichen Weise auf einen Gehalt an HJ, HBr, eventuell auch an HCl und den gut ausgewaschenen Filtrerrückstand, Silber + überschüssiger Zinkstaub, löst man in wenig heisser Salpetersäure auf und weist in dieser Lösung mit Salzsäure das Silber nach.



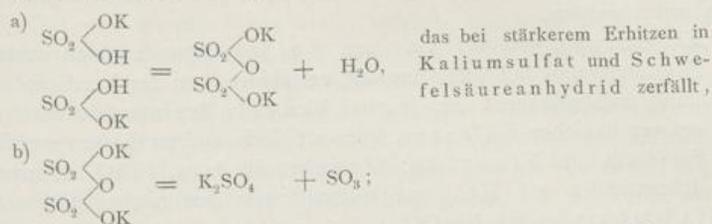
Zinnoxid. a) Aufschliessung mit Soda und Schwefel. Man mischt den vorher getrockneten »Rückstand R« mit etwa der 5fachen Menge einer Mischung aus 2 Teilen Schwefel und 1 Teil Soda und erhitzt dieses Gemisch in einem bedeckt zu haltenden, kleinen Porzellantiegel etwa $\frac{1}{4}$ Stunde, d. h. so lange, bis die Masse zusammengeschmolzen und der überschüssige Schwefel abgebrannt ist. Die entstandene braune Schmelze zieht man mit heissem Wasser aus und filtriert, falls es nötig ist, ab. Das Filtrat enthält das Zinn als Natriumsulfostannat, SnS_3Na_2 ; unter Umständen kann es auch die entsprechenden Sulfosalze von Arsen, AsS_3Na_3 und Antimon, SbS_3Na_3 enthalten; es wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert, und der entstehende Niederschlag nach der zweiten Gruppe der Metalle, Abt. B., auf Sn, Sb und As untersucht. Waren Sulfobasen bildende Metalle, wie Blei, Kupfer, Eisen, Wismuth dem Zinnoxid beigemischt, so bleiben deren Sulfide beim Behandeln der Schmelze mit Wasser ungelöst und finden sich auf dem Filter vor; sie werden ausgewaschen, in Salpetersäure gelöst, dann nach dem Analysengang auf Metalle untersucht.

b) Aufschliessung mit Cyankalium. Man schmilzt in einem Porzellantiegel den »Rückstand R« mit etwa der 4fachen Menge Cyankalium zusammen und erhitzt so lange, bis das zunächst im fein verteilten Zustande ausgeschiedene Zinn zu einem Metallkugelchen, Regulus, zusammenfließt, zieht nach dem Erkalten mit heissem Wasser aus und löst das zurückbleibende Zinn in wenig heisser konzentrierter Salzsäure auf; in dieser, mit Wasser verdünnten Lösung weist man mit Quecksilberchlorid das Zinn nach.

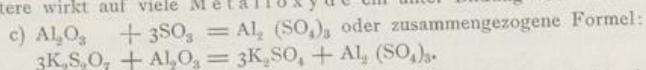
Aluminiumoxyd (Korund) wird in einem Platintiegel mit der 8- bis 10fachen Menge Kaliumbisulfat zunächst bei mässiger Wärme zusammengeschmolzen; dann wird das Erhitzen ganz allmählich bis zum lebhaften Glühen verstärkt, die Schmelze nach dem Erkalten in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und diese Lösung auf Metalle untersucht. Auch andere in Säuren unlösliche oder schwer lösliche Metalloxyde wie **Titandioxyd**, TiO_2 und **Eisenoxyd**, Fe_2O_3 können durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen werden ¹⁾.

¹⁾ Nicht aber das grüne Chromoxyd Cr_2O_3 , welches selbst bei längerem Erhitzen mit viel Kaliumpyrosulfat nur in Spuren aufgeschlossen wird.

Kaliumbisulfat geht beim Erhitzen unter Abgabe von Wasser zunächst in Kaliumpyrosulfat $K_2S_2O_7$ über:

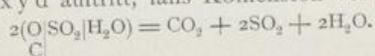


das letztere wirkt auf viele Metalloxyde ein unter Bildung von Sulfaten:



Kohlenstoff verglimmt beim Erhitzen auf dem Platinblech. Zum weiteren Nachweis glüht man eine Probe des »Rückstandes R«, mit reinem Kupferoxyd gemischt, stark in einem Glühröhrchen und weist das gebildete Kohlendioxyd mit Barytwasser nach. Diese Probe beweist selbstverständlich nur dann das Vorhandensein von freiem Kohlenstoff, wenn Carbonate und organische Substanzen nicht zugegen sind.

Eine weitere Probe des »Rückstandes R« erhitzt man mit wenig konzentrierter Schwefelsäure, wobei neben Schwefeldioxyd ebenfalls Kohlendioxyd auftritt, falls Kohlenstoff vorliegt:



Schwefel verbrennt beim Erhitzen mit bläulicher Flamme zu Schwefeldioxyd, das an seinem Geruche leicht erkannt wird. Will man entscheiden, ob eine Analysesubstanz Schwefel als solchen oder in Form von Sulfiden enthält, so darf man dieselbe nicht vorher mit konzentrierter Salpetersäure oder mit Königswasser behandeln, vielmehr muss eine Probe der ursprünglichen Substanz direkt mit Schwefelkohlenstoff tüchtig ausgeschüttelt werden. Bleiben dann beim Eindunsten des abfiltrierten Schwefelkohlenstoffauszuges Schwefelkrystalle, nämlich gelbe glänzende Oktaeder, zurück, so enthält die Analysesubstanz freien Schwefel. — Kann man aber Schwefel nur dann nachweisen, wenn eine Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure oder mit Königswasser vorausgegangen ist, so enthält die Analysesubstanz gebundenen Schwefel — herrührend von Sulfid, Polysulfid oder Thiosulfat.

Roter Phosphor wird durch Erhitzen mit konzentrierter, besser rauchender Salpetersäure unter Zusatz von etwas Brom zu Phosphorsäure, H_3PO_4 , oxydiert, welche, nach dem Verdampfen der überschüssigen Säure und des Broms, mit Ammoniummolybdat und mit Magnesiainmischung nachgewiesen werden kann.

Die Aufschliessung von Gemengen unlöslicher Substanzen.

Hat die Vorprüfung des unlöslichen »Rückstandes R« ergeben, dass

mehrere, verschiedenartige Substanzen im Rückstande vorhanden sind, so müssen die Methoden zu deren Aufschliessung entsprechend kombiniert werden.

Ein Gemenge von Silikat und Sulfat behandelt man zunächst mit Flusssäure und Schwefelsäure und extrahiert dann den Verdampfungsrückstand mit Salzsäure; der hierbei bleibende Rückstand besteht aus den schwer löslichen Sulfaten, die mit Soda aufgeschlossen werden.

Sulfate und Fluoride: Abrauchen mit konz. H_2SO_4 , Ausziehen des Rückstandes mit HCl und Aufschliessen des hierbei bleibenden Sulfatrückstandes mit Na_2CO_3 .

Chromoxyd und Silikat behandelt man mit Flusssäure und Schwefelsäure, dann mit Salzsäure, wobei Chromoxyd ungelöst bleibt, während die an Kieselsäure gebunden gewesenen Metalle als Sulfate in Lösung gehen.

Sulfate und Ferrocyanide raucht man mit Schwefelsäure ab, zieht den Rückstand mit Salzsäure aus, wobei die unlöslichen Sulfate zurückbleiben.

Schwefel, Kohlenstoff, roter Phosphor werden durch Glühen im Porzellantiegel entfernt, wobei andere »unlösliche Stoffe« zurückbleiben. — Schwefel kann auch mit Schwefelkohlenstoff extrahiert werden u. s. w.

C. Die Auflösung der Metalle und Legierungen.

Oxyde und Salze sucht man immer zunächst mit Wasser und verdünnter oder konzentrierter Salzsäure in Lösung zu bringen, bevor man Salpetersäure oder Königswasser anwendet. — Sulfide und die natürlich vorkommenden Schwefelmetalle — Kiese, Blenden und Glanze — behandelt man meist direkt mit Salpetersäure oder auch mit Königswasser. — Auch auf Legierungen lässt man in der Regel direkt eine mässig verdünnte Salpetersäure als Lösungsmittel einwirken. Gold und Platin bleiben hierbei unverändert, Antimon und Zinn werden zu Antimonsäure, H_3SbO_4 , bez. Metazinnsäure, H_4SnO_6 , oxydiert, welche in Wasser und Salpetersäure nahezu unlöslich sind, während alle übrigen Metalle zu Nitraten gelöst¹⁾ werden.

Man bringt die möglichst zerkleinerte Legierung in ein Erlenmeyerkölbchen, fügt einige ccm einer Salpetersäure²⁾, die vorher durch Mischen von 2 Teilen konzentrierter Säure und 1 Teil Wasser her-

¹⁾ In vielen Fällen wird man auch Königswasser als Lösungsmittel für Legierungen anwenden können; hierdurch werden alle Metalle in Chloride übergeführt, die als solche in Lösung gehen; auch Silberchlorid wird hierbei in erheblicher Menge gelöst; dieses gelöste $AgCl$ entzieht sich aber leicht der weiteren Untersuchung, besonders wenn es sich um geringe Mengen von Silber handelt. Hat man daher auf Spuren von Silber Rücksicht zu nehmen, so empfiehlt es sich nicht, Königswasser als Lösungsmittel für eine Legierung zu verwenden.

²⁾ In den meisten Fällen werden 5 bis 10 ccm der verdünnten Säure ausreichen.

gestellt ist, zu und erhitzt das Kölbchen auf einer Asbestplatte oder dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln nur gelinde und zwar so lange, bis alle Metallteilchen verschwunden sind und keine braunen Dämpfe von Stickstoffdioxid mehr auftreten. Man dampft dann den Inhalt des Kölbchens in einer Porzellanschale fast zur Trockne ein, kocht den Rückstand mit salpetersäurehaltigem Wasser aus und filtriert ab, falls es nötig ist. Filtrat und Rückstand werden auf Metalle untersucht. Das Filtrat wird mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt; entsteht ein Niederschlag, so wird er nach der ersten Gruppe auf Silber und Blei und das Filtrat hiervon nach dem analytischen Gang auf die folgenden Gruppen untersucht; entsteht mit Salzsäure kein Niederschlag, so wird das Filtrat direkt mit Schwefelwasserstoff gesättigt.

Ist der in salpetersäurehaltigem Wasser unlösliche Rückstand der Legierung

α) metallisch, so wird er in Königswasser gelöst und diese Lösung nach dem Verdampfen des grössten Teils der überschüssigen Säure nach der zweiten Gruppe, Abteilung B auf Gold und Platin untersucht.

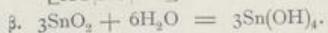
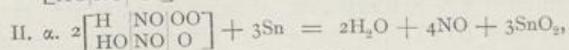
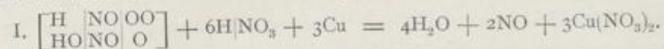
β) weiss, pulverig, so kann er der Hauptsache nach aus Antimonsäure oder Metazinnsäure oder einem Gemenge beider Säuren bestehen. Er wird dann ausgewaschen, getrocknet und mit etwa der sechsfachen Menge einer Mischung aus 2 T. Schwefel und 1 T. Soda in einem bedeckt zu haltenden Porzellantiegel zusammengeschmolzen; die erkaltete, braune Schmelze wird mit heissem Wasser gut ausgezogen, die Lösung filtriert, das Filtrat mit verdünnter Salzsäure angesäuert und ein entstehender Niederschlag nach der zweiten Gruppe, Abteil. B auf Antimon, Zinn und auch auf Arsen untersucht.

Statt den in Salpetersäure unlöslichen, weissen Rückstand von einer Legierung mit Schwefel und Soda zu schmelzen, kann er auch, nach dem Auswaschen mit Wasser, durch tüchtiges Auskochen mit überschüssigem gelbem Schwefelammonium fast vollständig in Lösung gebracht werden; man filtriert dann ab, säuert das Filtrat mit verdünnter Salzsäure an und untersucht den Niederschlag, eventuell SnS_2 , Sb_2S_5 und auch As_2S_5 , nach der II. Gruppe, Abteilung B. In beiden Fällen erhält man Antimonsäure und Zinnsäure in Gestalt ihrer Sulfosalze, SbS_4Na_3 und SnS_2Na_2 bez. der entsprechenden Ammoniumsalze, in Lösung.

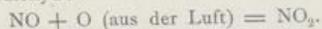
Bleibt beim Auskochen der Soda-Schwefelschmelze mit Wasser oder bei dem Versuch mit gelbem Schwefelammonium ein unlöslicher Rückstand, so kann dieser aus Sulfobasenhydriden wie Bi_2S_3 , CuS , PbS bestehen; er wird ausgewaschen und in heisser, mässig verdünnter Salpetersäure gelöst; diese Lösung wird der erst erhaltenen salpetersauren Lösung der Legierung beigemischt.

Bemerkungen.

Salpetersäure löst viele Metalle wie Blei, Kupfer, Silber, Wismuth unter Entwicklung von Stickoxyd zu Nitraten auf (I); ferner oxydiert sie Zinn zu Zinn-dioxyd (II) und Antimon zu Antimonpentoxyd, welche unter Aufnahme von Wasser in Metazinnsäure bez. Antimonsäure übergehen:



Das farblose Stickoxyd verbindet sich leicht mit dem Sauerstoff der Luft zu braungefärbtem Stickstoffdioxyd:



Daher treten fast immer die braunen Dämpfe von NO_2 auf, wenn eine mässig verdünnte Salpetersäure bei Luftzutritt und in der Wärme auf ein Metall zur Einwirkung kommt.

Nur wenige Metalle wie Zink reduzieren die Salpetersäure weiter, nämlich zu Ammoniak.

Die Aufsuchung der Metalle.

(Kationen.)

Die Klassifikation der Metalle

Erste Gruppe.	Zweite Gruppe.	
Metalle, welche durch Chlorwasserstoff als Chloride gefällt werden.	Metalle, welche nach Abscheidung der I. Gruppe, in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff als Sulfide gefällt werden.	
Niederschläge:	Niederschläge:	
Silberchlorid, AgCl, flockig, weiss, wird am Lichte violett.	A. Sulfide, welche in Ammoniumsulfid unlöslich sind; „Basische Sulfide“:	B. Sulfide, welche in Ammoniumsulfid löslich sind; „Saure Sulfide“:
Bleichlorid, PbCl ₂ , weiss, krystallinisch.	Mercurisulfid, HgS, fällt Anfangs weiss, wird dann rot, braun und schliesslich schwarz.	Arsentrisulfid, As ₂ S ₃ , gelb.
Mercurochlorid, Hg ₂ Cl ₂ , weiss, amorph.	Bleisulfid, PbS, schwarz	Arsenpentasulfid, As ₂ S ₅ , gelb.
	Wismuthsulfid, Bi ₂ S ₃ , braunschwarz.	Antimontrisulfid, Sb ₂ S ₃ , orangefarben, aus antimong-sauren Salzen.
	Kupfersulfid, CuS, schwarz.	Antimonpentasulfid, Sb ₂ S ₅ , orange, aus Antimonsäure.
	Kadmiumsulfid, CdS, gelb.	Zinnsulfür, SnS, schwarzbraun, aus Stannos-salzen.
		Zinnsulfid, SnS ₂ , gelb, aus Stanniasalzen.
		Platinsulfid, PtS ₂ , schwarzbraun.
		Goldsulfid, Au ₂ S ₃ , braunschwarz.
		Molybdäntrisulfid, MoS ₃ , braunschwarz.

nach dem Gang der Analyse.

Dritte Gruppe.	Vierte Gruppe.	Fünfte Gruppe.	Sechste Gruppe.
Metalle, welche, nach Abscheidung der I. u. II. Gruppe, durch Ammoniak bei Gegenwart von Salmiak gefällt werden. (Nach vorangegangener Oxydation mit rauchender Salpetersäure.)	Metalle, welche, nach Abscheidung der I., II. u. III. Gruppe, durch Ammoniumsulfid als Sulfide gefällt werden.	Metalle, welche, nach Abscheidung der I., II., III. u. IV. Gruppe, durch Ammoniumcarbonat als Carbonate gefällt werden.	Metalle, welche, nach Abscheidung der I., II., III., IV. u. V. Gruppe, in Lösung bleiben.
Niederschläge:	Niederschläge:	Niederschläge:	Magnesium.
Ferrhydroxyd, Fe(OH) ₃ , rothbraun, flockig.	Zinksulfid, ZnS, weiss.	Baryumcarbonat, BaCO ₃ , weiss.	Kalium.
Aluminiumhydroxyd, Al(OH) ₃ , weiss, gallertig.	Mangansulfid, MnS, fleischfarben.	Strontiumcarbonat, SrCO ₃ , weiss.	Natrium.
Chromhydroxyd, Cr(OH) ₃ , graugrün, gallertig.	Nickelsulfür, NiS, schwarz.	Calciumcarbonat, CaCO ₃ , weiss.	Lithium.
Manganhydroxyd, Mn(OH) ₂ , weiss, färbt sich an der Luft braun.	Kobaltsulfür, CoS, schwarz.		
Ammoniumuranat, (NH ₄) ₂ U ₂ O ₇ , gelb.			
Titansäure, Ti(OH) ₄ , weiss, gallertig.			
Ferner werden gefällt:			
Phosphate von Ba, Sr, Ca, Mg, weiss.			
Oxalate von Ba, Sr, Ca (Mg), weiss.			
Fluoride von Al, Ca, Mg, weiss.			
Oder die dritte und vierte Gruppe werden zu einer Gruppe, der „Ammoniumsulfidgruppe“, vereinigt: Anfüllen des Filtrats vom Niederschlag der II. Gruppe mit Schwefelammonium.			
Autenzfisch, Quilit. Analyse. 2. Aufl.			

Erste Gruppe.

(»Uebersicht« S. 84.)

Durch Salzsäure werden gefällt:

Silber als weisses, flockiges AgCl.

Blei als weisses, krystallinisches PbCl₂.

Quecksilber aus Mercurosalzen als weisses, amorphes Hg₂Cl₂.

Die Lösung¹⁾ der zu untersuchenden Analysensubstanz wird mit verdünnter Salzsäure im geringen Ueberschuss versetzt; entsteht ein Niederschlag, so wird er abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen, vom Filter genommen und mit ziemlich viel Wasser ausgekocht. Die kochend heisse Flüssigkeit wird abfiltriert und das Filtrat, welches Bleichlorid enthalten kann, mit verdünnter Schwefelsäure (PbSO₄: weiss), mit Kaliumchromat (PbCrO₄: gelb), mit Schwefelwasserstoff (PbS: schwarz) und mit Jodkalium (PbJ₂: gelb) auf einen Gehalt an Blei untersucht. Ist das Filtrat bleichloridhaltig und konzentriert genug, so scheidet sich während des Erkaltens Bleichlorid in langen Krystallnadeln aus.

Blei.

Der in heissem Wasser unlösliche Teil des mit Salzsäure erhaltenen Niederschlags wird mit Ammoniak gelinde erwärmt und, falls es nötig ist, abfiltriert. Silberchlorid geht hierbei als Silberchlorid-Ammoniak, [Ag(NH₃)₂]Cl, in Lösung und wird aus dieser durch Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure als weisser, flockiger Niederschlag wieder gefällt, während Quecksilberchlorür in ein unlösliches, schwarzes Gemenge aus metallischem Quecksilber und Mercuriamidchlorid (Hg + NH₂.Hg.Cl)²⁾ übergeführt wird. Zum weiteren Nachweise des Quecksilbers werden mit dem abfiltrierten schwarzen Niederschlag die folgenden Versuche angestellt.

Silber.

Quecksilber.

a) Ein Teil desselben wird durch Auspressen zwischen Filtrierpapier oder Austrocknen auf einem Tonteller oder im Trockenschranke von anhaftender Feuchtigkeit möglichst befreit, dann, mit einem Körnchen Natronkalk verrieben, im Glühröhrchen erhitzt: Graues Sublimat aus feinen Quecksilbertröpfchen³⁾, die sich durch Reiben mit einem Glasstabe zu einem glänzenden Quecksilberkügelchen vereinigen lassen.

b) Der Rest des schwarzen Niederschlags wird in einem Porzellschälchen mit wenig heissem Königswasser übergossen und dieses Gemisch bei gelinder Wärme, also auf dem Wasserbade, so weit ein-

¹⁾ Hat man die Lösung der ursprünglichen Substanz mit Hilfe von Salzsäure oder Königswasser hergestellt, so ist selbstverständlich eine Untersuchung derselben auf Metalle der ersten Gruppe nicht nötig. Man beginnt dann direkt mit der Prüfung auf die zweite Gruppe.



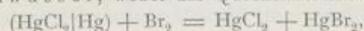
gedampft, dass nur noch einige Tropfen Flüssigkeit übrig bleiben, dann wird mit wenig heissem Wasser verdünnt und abfiltriert.

α. Einige Tropfen dieses Filtrats bringt man auf ein blankes Kupferblech: ein grauer Fleck, der, nach dem Abspülen mit Wasser, durch gelindes Reiben mit einem Tuche glänzend wird und beim Glühen wieder verschwindet, zeigt Quecksilber an.

β. Den übrigen Teil des Filtrats versetzt man mit wenig Zinnchlorürlösung; bei Gegenwart von Quecksilber entsteht ein weisser Niederschlag (Hg_2Cl_2), der sich auf weiteren Zusatz von Zinnchlorür, besonders beim Erwärmen, grau färbt (metallisches Hg).

bleiben beim Ausziehen des Verdampfungsrückstandes von obiger Königswasserlösung mit heissem Wasser weisse Flocken ungelöst, so können diese aus Silberchlorid bestehen; dies ist fast immer der Fall, wenn nur wenig Silberchlorid neben viel Quecksilberchlorür in dem ursprünglichen, mit Salzsäure erhaltenen Niederschlag vorhanden ist. Die erhaltenen Flocken werden ausgewaschen, in wenig Ammoniak gelöst und diese Lösung mit Salpetersäure angesäuert: Niederschlag von Silberchlorid.

Nach A. Thiel behandelt man einen Niederschlag, der sehr viel Hg_2Cl_2 enthält, mit gesättigtem Bromwasser, wobei das Quecksilberchlorür in Lösung geht



während Silberchlorid ungelöst bleibt, das nun abfiltriert und auf sein Löslichkeitsverhalten gegen Ammoniak geprüft werden kann.

Bemerkungen.

Ausser Silber-, Blei- und Mercurchlorid können aus der wässrigen Lösung einer Analysensubstanz durch Salzsäure noch gefällt werden:

Schwefel, weiss, lösl. in Schwefelkohlenstoff.

Borsäure, weiss, krystallisiert, nur aus konzentrierteren Lösungen.

Kieselsäure, weiss, gallertig.

Wolframsäure, weiss, flockig, färbt sich beim Kochen mit Salzsäure gelb.

Benzoösäure, Salicylsäure, weiss, krystallinisch, lösl. in Aether.

Molybdänsäure, weiss, lösl. im Ueberschuss der Salzsäure.

Aus Brechweinsteinlösung wird ebenfalls ein weisser N. gefällt, der sich aber im Ueberschuss der Säure wieder löst.

Zweite Gruppe.

(„Uebersicht“ S. 84).

Der in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff erzeugte Niederschlag kann enthalten:

Von Abteilung A: Quecksilbersulfid, HgS , schwarz; Bleisulfid, PbS , schwarz; Kupfersulfid, CuS , schwarz; Wismuthsulfid, Bi_2S_3 , braunschwarz; Kadmiumsulfid, CdS , gelb.

Von Abteilung B: Arsentrisulfid, As_2S_3 und Arsenpentasulfid, As_2S_5 , beide gelb; Antimontrisulfid, Sb_2S_3 und Antimonpentasulfid, Sb_2S_5 , beide orangerot. Zinnsulfür, SnS , braun; Zinnsulfid, SnS_2 , gelb.

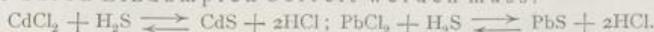
Golddisulfid, Au_2S_2 , schwarz; Platindisulfid, PtS_2 , braunschwarz; Molybdäntrisulfid MoS_3 , braun.

**Kontroll-
versuch.**

Das Filtrat von dem durch Salzsäure erzeugten, die Metalle der ersten Gruppe enthaltenden Niederschlage oder die ursprüngliche Lösung, in welcher Salzsäure keinen Niederschlag hervorgerufen hat, wird erst erwärmt, dann mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, d. h. man leitet so lange das Gas ein, bis die Flüssigkeit nach tüchtigem Umschütteln stark darnach riecht. Entsteht hierbei ein Niederschlag, so wird für einen Kontrollversuch zunächst nur eine Probe desselben abfiltriert und das erhaltene Filtrat mit viel starkem Schwefelwasserstoffwasser versetzt; bildet sich kein gefärbter Niederschlag, auch nicht, wenn man erwärmt, so sind Metalle der zweiten Gruppe nicht mehr in der Lösung vorhanden; es wird dann der ganze, mit H_2S erhaltene Niederschlag abfiltriert, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser¹⁾ ausgewaschen und nach den untenstehenden Angaben weiter untersucht. — Entsteht aber bei dem Kontrollversuch ein gefärbter Niederschlag, so ist die Fällung der zweiten Gruppe noch keine vollständige. In einem solchen Falle handelt es sich häufig um die Ausfällung von Blei oder Kadmium, die bei Gegenwart von viel freier Salzsäure oder Salpetersäure durch Schwefelwasserstoff entweder gar nicht oder nur unvollständig ausgefällt werden²⁾. In diesem Falle verdünnt man die Flüssigkeit, in welcher der »Schwefelwasserstoffniederschlag« sich befindet, stark mit Wasser und leitet wiederum bis zur Sättigung Schwefelwasserstoff ein; hierdurch wird die lösende Wirkung der freien Säure auf die Schwefelmetalle, wenigstens zum Teil, aufgehoben. Oder man filtriert den bereits erhaltenen »Schwefelwasserstoffniederschlag« ab, dampft das Filtrat zur Entfernung des grössten Teiles der freien Mineralsäure auf ein kleineres Volumen ein, verdünnt dann mit Wasser und sättigt wiederum mit Schwefelwasserstoff. Der hierbei sich bildende Niederschlag wird mit dem erst entstandenen vereinigt. — Entsteht bei der Kontrollprobe mit Schwefelwasserstoffwasser erst beim Erwärmen und sehr allmählich ein gelblicher Niederschlag, so liegt wahrscheinlich Arsensäure vor, die ja äusserst langsam durch Schwefelwasserstoff gefällt wird. Wenn die Vorprüfungen — Knoblauchgeruch beim Erhitzen im Glühröhrchen oder auf der Kohle — und die Kontrollprobe mit Schwefelwasserstoffwasser auf Arsensäure hinweisen, so leitet man von vornherein in die heisse salz-

¹⁾ Verschiedene Schwefelmetalle, wie CuS , werden im feuchten Zustande schon durch den Luftsauerstoff zu Sulfaten oxydiert, die dann in Lösung gehen; um eine derartige Oxydation zu verhindern, müssen solche Sulfide mit H_2S -haltigem Wasser ausgewaschen werden.

²⁾ Man merke sich daher, dass eine Lösung, welche viel freie Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser enthält, vor dem Einleiten von Schwefelwasserstoff von dem grössten Teile der freien Säure durch Eindampfen befreit werden muss!



saure Lösung einige Minuten Schwefelwasserstoff ein und lässt die so mit H_2S gesättigte Lösung in einer nur lose verschlossenen Kochflasche einige Zeit stehen. Aber auch dann muss das Filtrat von dem hierbei erhaltenen Niederschlag wiederum erwärmt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt werden, um zu sehen, ob alle Arsensäure ausgefällt ist.

Ein nicht zu kleiner Teil des, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschenen »Schwefelwasserstoffniederschlags«¹⁾ wird mit gelbem Schwefelammonium einige Minuten gelinde erwärmt, hierauf wird abfiltriert und das Filtrat mit verdünnter Salzsäure angesäuert; entsteht hierbei ein milchigweisser oder grauweisser Niederschlag oder eine ebensolche Trübung von Schwefel²⁾, so sind Metalle von der Abteilung B. nicht vorhanden; man untersucht dann den ganzen, mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlag nach den unter Abteilung A. gemachten Angaben. — Entsteht aber ein flockiger, gelber oder orangeroter Niederschlag³⁾, so sind Metalle von Abteilung B. vorhanden, und es muss der ganze »Schwefelwasserstoffniederschlag« in der angegebenen Weise mit gelbem Schwefelammonium erwärmt werden. Das hierbei erhaltene **Filtrat (F)**, welches die Sulfosalze von Arsen, Antimon, Zinn (Gold, Platin, Molybdän) enthalten kann, wird nach **B.** und der unlösliche **Rückstand (R)**, welcher bleibt, wird nach **A.** auf Quecksilber, Blei, Kupfer, Wismuth und Kadmium untersucht.

Wenn nur geringe Mengen von Arsen oder Zinn vorliegen, erhält man bei der Vorprobe, nämlich beim Ansäuern der Schwefelammoniumlösung mit verdünnter Salzsäure, häufig eine gelblichweisse Trübung, so dass man im Zweifel darüber sein kann, ob diese nur von Schwefel herrührt oder nicht. In einem solch' zweifelhaften Falle schüttelt man die trübe Flüssigkeit mit einigen ccm Benzol tüchtig durch; Schwefel wird vom Benzol gelöst, und es entstehen zwei, nahezu klare Flüssigkeitsschichten; Schwefelarsen und Schwefelzinn werden hierbei nicht gelöst, sondern bleiben in der Benzolschicht suspendiert.

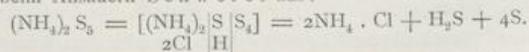
Abteilung A.

Untersuchung auf Quecksilber, Blei, Kupfer, Wismuth, Kadmium.

Man lässt den in gelbem Schwefelammonium unlöslichen Teil

¹⁾ »Schwefelwasserstoffniederschlag« sei der in mineralsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag genannt.

²⁾ Gelbes Schwefelammonium scheidet, infolge seines Gehaltes an Polysulfiden, beim Ansäuern Schwefel aus:



³⁾ Erhält man bei dieser Vorprobe keinen rein weissen N., sondern einige bräunlich gefärbte Flöckchen, so rühren diese meist von Schwefelkupfer (CuS) her, das in gelbem Schwefelammonium in geringer Menge löslich ist und beim Ansäuern einer solchen Lösung wieder ausfällt. Zum Nachweis des Kupfers glüht man die abfiltrierten Flöckchen samt Filter in einem Porzellantiegel, löst die Asche in heisser verdünnter Salzsäure auf und prüft diese Lösung mit $Fe(CN)_6K_4$ und mit NH_3 auf Kupfer.

des »Schwefelwasserstoffniederschlags« — **Rückstand R** — gut abtropfen und erhitzt ihn alsdann in einem Bechergläschen oder in einer Porzellanschale mit einer mässig verdünnten Salpetersäure¹⁾ (etwa 5 bis 8 ccm) unter einem Abzuge so lange, bis eine weitere Veränderung des Niederschlags nicht mehr eintritt und die Entwicklung von braunen Dämpfen (NO₂) aufgehört hat; dann fügt man etwa die doppelte Menge Wasser zu, rührt um und filtriert ab. Ein Rückstand auf dem Filter muss, falls er schwarz, grau oder grauweiss ist²⁾, auf Quecksilber und das Filtrat auf Blei, Kupfer, Wismuth und Kadmium geprüft werden.

Queck-
silber.

Der Rückstand auf dem Filter wird in einem Porzellanschälchen in möglichst wenig Königswasser gelöst, die Lösung bei gelinder Wärme, also am besten auf dem Wasserbade, zur Trockne eingedampft, der Verdampfungsrückstand in stark verdünnter Salzsäure gelöst und die klare, filtrierte Lösung auf einen Gehalt an Quecksilber geprüft: α) mit einem blanken Kupferblech; β) mit Zinnchlorürlösung (S. 35).

γ) Wird diese Lösung tropfenweise mit verdünnter Jodkaliumlösung versetzt, so entsteht bei Vorhandensein von Quecksilberchlorid ein roter Niederschlag (Hg₂J₂), der sich in überschüssiger Jodkaliumlösung leicht wieder löst: Bildung von [HgJ₄]K₂.

δ) Wird dieselbe mit phosphoriger Säure gelinde erwärmt, so fällt ein weisser Niederschlag (Hg₂Cl₂) aus, falls Quecksilber zugegen ist.

Blei.

Das erhaltene Filtrat, welches die Nitrate von Blei, Kupfer, Wismuth und Kadmium enthalten kann, wird in einer Porzellanschale oder einem Bechergläschen auf ein kleineres Volumen (etwa auf 2 ccm) eingedampft³⁾, um die überschüssige Salpetersäure möglichst zu beseitigen, dann mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt und einige Minuten stehen gelassen; ist Blei zugegen, so scheidet sich Bleisulfat als schwerer weisser Niederschlag aus; in stark verdünnten Lösungen entsteht derselbe erst bei längerem Stehen. Identitätsreaktionen auf Blei. Man filtriere den erhaltenen N. ab, spüle ihn mit wenig kaltem, schwefelsäurehaltigem Wasser aus und erhitze eine Probe desselben mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohr: Duktiles Metallkorn, mit dem man auf Papier schreiben kann und gelblicher Beschlag. Den übrigen Teil des N. löse man in basisch weinsaurem Ammonium, säure die Lösung mit Essigsäure an und

¹⁾ Hergestellt durch Mischen von 1 Vol. konzentrierter Salpetersäure (von 68% HNO₃, sp.G.1.4₃) und 2 Vol. Wasser. — Diese verdünnte Salpetersäure enthält etwa 22 bis 23% HNO₃.

²⁾ Schwarzes Quecksilbersulfid wird durch anhaltendes Kochen mit hochkonzentrierter Salpetersäure allmählich in das weisse Quecksilbersulfonitrat [2HgS.Hg(NO₃)₂] übergeführt, das in Salpetersäure fast unlöslich ist.

³⁾ Nach den Erfahrungen des Verfassers empfiehlt es sich nicht, die Lösung der Nitrate mit Schwefelsäure so lange zu erhitzen, bis alle Salpetersäure verdampft ist, denn bei Vorhandensein von viel Wismuth scheidet sich dann leicht Wismuthsulfat aus, das mit Salpetersäure nur sehr schwer wieder in Lösung geht und das daher Bleisulfat vortäuschen kann.

versetze sie mit Kaliumchromat: Gelber Niederschlag von Bleichromat, löslich in Kali- oder Natronlauge. Unterschied von Wismuthchromat, das in Alkalilauge unlöslich ist.

Das Filtrat vom Bleisulfatniederschlage versetzt man mit Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaktion; entsteht ein weisser Niederschlag, so kann er aus Wismuthhydroxyd, $\text{Bi}(\text{OH})_3$ bez. basischem Wismuthsulfat, $\text{BiSO}_4 \cdot \text{OH}$ (?)¹⁾ bestehen; Kupfer bleibt als Kupfersulfatammoniak, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, und Kadmium als Kadmiumsulfatammoniak, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$, in Lösung. — Die Gegenwart des Wismuths ist aber erst dann erwiesen, wenn der mit Ammoniak erhaltene Niederschlag die folgenden Wismuthproben giebt: Man löse ihn in möglichst wenig heisser verdünnter Salzsäure auf: Ein Teil dieser Lösung muss beim Verdünnen mit viel Wasser einen weissen Niederschlag (BiOCl) oder wenigstens eine weisse, mit der Zeit stärker werdende Trübung geben. — Ein anderer Teil der Lösung, erst mit wenig Zinnchlorürlösung, dann mit Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt, muss schwarzes metallisches Wismuth ausscheiden. Sehr empfindliche Probe auf Wismuth.

Ist das Filtrat von dem mit Ammoniak erhaltenen Niederschlage farblos, so enthält es kein Kupfer und wird dann direkt mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt: ein gelber, flockiger Niederschlag (CdS) zeigt Kadmium an; ist das Filtrat aber blau, so ist Kupfer zugegen; es wird dann mit einem Ueberschusse von Cyankalium erst entfärbt und hierauf mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt. Kadmium wird hierbei als gelbes Sulfid gefällt, während Kupfer als farbloses Kaliumcuprocyanid $[\text{Cu}_2(\text{CN})_6]\text{K}_6$ in Lösung bleibt. Identitätsprobe auf Kadmium. Man erhitze den mit Schwefelwasserstoffwasser erhaltenen und abfiltrierten Niederschlag auf der Kohle vor dem Lötrohr; ist er kadmiumhaltig, so erhält man einen braunen Beschlag. Diese Probe ist immer dann angezeigt, wenn man mit Schwefelwasserstoffwasser keinen rein gelben, sondern einen bräunlich oder gar schwarz gefärbten N. erhalten hat, was immer der Fall ist, wenn vorhandenes Blei durch Schwefelsäure vorher nicht vollständig ausgefällt wurde.

Identitätsprobe auf Kupfer. Da auch Nickelsalze mit Ammoniak bläulich gefärbte Lösungen geben und Nickel zudem bei der Fällung aus schwach saurer Lösung im Schwefelwasserstoffniederschlage enthalten sein kann, so führt man in zweifelhaften Fällen noch folgende Proben auf Kupfer aus: Man säure einen Teil der blau gefärbten ammoniakalischen Flüssigkeit mit Essigsäure an und füge Ferrocyankaliumlösung zu; ist Kupfer zugegen, so entsteht Ferrocyanokupfer;

¹⁾ Wenn man die Fällung einer schwefelsauren Wismuthsalzlösung selbst mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniak und in der Siedehitze ausführt und den N. mit viel Ammoniak auswäscht, lässt sich in ihm eine beträchtliche Menge von SO_4 nachweisen; es entsteht also unter diesen Bedingungen kein reines $\text{Bi}(\text{OH})_3$, sondern ein basisches Sulfat, vielleicht $\text{BiSO}_4 \cdot \text{OH}$.

bei Spuren von Kupfer zunächst nur eine braunrote Lösung, aus der sich alsbald braunrote Flocken von $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{Cu}_2$ abscheiden. — Oder man verkupfere einen blanken Eisennagel, indem man diesen kurze Zeit in die mit Salzsäure neutralisierte oder schwach angesäuerte fragliche Lösung taucht.

Abteilung B.

Untersuchung auf Arsen, Antimon, Zinn (Gold, Platin, Molybdän).

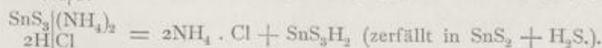
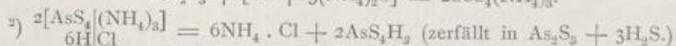
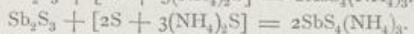
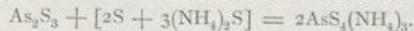
Der mit gelbem Schwefelammonium bereitete, filtrierte Auszug des Schwefelwasserstoffniederschlags, also obiges **Filtrat F**, welches Arsen, Antimon und Zinn in Form der Sulfosalze $\text{AsS}_4(\text{NH}_4)_3$, $\text{SbS}_4(\text{NH}_4)_3$ ¹⁾ und $\text{SnS}_3(\text{NH}_4)_2$ enthalten kann, wird unter dem Abzuge mit verdünnter Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt; hierdurch werden die Sulfosalze zersetzt und, unter reichlicher Entwicklung von Schwefelwasserstoff, die Sulfide von Arsen, Antimon und Zinn²⁾ gefällt, und zwar As_2S_3 gelb, Sb_2S_3 orangerot, SnS_2 gelb.

Au_2S_3 schwarz, PtS_2 schwarzbraun, MoS_3 braun.

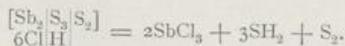
Umschütteln und Erwärmen begünstigt die Ausscheidung dieses Sulfidniederschlags und erleichtert dessen Filtration; er wird nach einer der beiden folgenden Methoden untersucht.

Erste Methode. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen und gut abtropfen gelassen; um die noch anhaftende Feuchtigkeit möglichst vollständig zu entfernen, presst man ihn zwischen einer Schicht Filtrierpapier schwach aus oder legt ihn für $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde auf einen Tonteller. Der so ausgetrocknete Niederschlag wird in einem Bechergläschen oder einer Porzellanschale unter dem Abzuge mit einigen ccm konzentrierter Salzsäure so lange erhitzt, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung aufhört und sich die Farbe des Niederschlags nicht mehr ändert; dann wird etwa die doppelte Menge Wasser zugefügt und abfiltriert. Das hierbei erhaltene **Filtrat (F)** kann nun Antimontrichlorid (SbCl_3)³⁾ und Zinntetrachlorid (SnCl_4) enthalten und der in Salzsäure unlösliche gelbe **Rückstand (R)** auf dem Filter kann aus Arsenpentasulfid (As_2S_5) und Schwefel oder nur aus Schwefel bestehen.

¹⁾ Auch As_2S_3 und Sb_2S_3 werden beim Erwärmen mit überschüssigem gelbem Schwefelammonium grösstenteils zu Sulfarseniat bez. Sulfantimoniat gelöst.



³⁾ Antimonpentasulfid wird von starker Salzsäure zu Antimontrichlorid gelöst, und zwar unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel:



Man dampft das **Filtrat** (F') zur Beseitigung eines grossen Teils der freien Salzsäure unter dem Abzuge auf ein kleineres Volumen ein und bringt dann einige Tröpfchen desselben auf einem blanken Platinblech mit einem Stückchen Zink kurze Zeit in Berührung; dabei muss das eingetauchte Zink auch das Platin berühren; ist die Lösung antimonhaltig, so entsteht hierbei auf dem Platin ein tiefschwarzer Fleck. — Zinn gibt bei dieser Probe eine nicht zusammenhängende Abscheidung von grauem Metall, die mit dem Antimonfleck nicht gut wechselt werden kann.

Antimon.

Zum Nachweise des Zinns lässt man den übrigen Teil des durch Eindampfen konzentrierten Filtrates (F') mit 2 bis 3 Stückchen Zink so lange stehen, bis die Wasserstoffentwicklung beendigt ist. Antimon gibt einen fast rein schwarzen, Zinn einen grauen Metallschwamm, der dem Zink ziemlich fest anhaftet. Man nimmt dann die Zinkstückchen heraus, bringt die ausgeschiedenen Metallflocken auf ein Filterchen, wäscht sie mit heissem Wasser aus und erwärmt sie mit wenig konzentrierter Salzsäure ganz gelinde; Zinn geht unter Entwicklung von Wasserstoff als Zinnchlorür (SnCl_2) in Lösung, während Antimon ungelöst bleibt; man verdünnt mit wenig Wasser und filtriert ab. Eine Probe des Filtrats versetzt man mit Quecksilberchlorid; ist Zinn vorhanden, so entsteht ein weisser Niederschlag (Hg_2Cl_2), der sich, falls grössere Mengen von Zinn in der Lösung sind, alsbald grau färbt. — Eine weitere Probe des Filtrats versetzt man mit starkem Schwefelwasserstoffwasser: Eine braune Fällung (SnS) zeigt Zinn an. Oder man erhitzt die Probe erst mit einigen Tropfen Bromwasser, um Zinnoxydsalz zu erzeugen, kocht das überschüssige Brom fort und fügt dann Schwefelwasserstoffwasser zu: In diesem Fall zeigt ein gelber Niederschlag (SnS_2) Zinn an.

Zinn.

Identität des Antimons. Zum weiteren Nachweis des Antimons kann man die in warmer Salzsäure unlöslichen schwarzen Flocken in wenig Königswasser lösen, die Lösung im Porzellanschälchen fast zur Trockne eindampfen und den Rückstand mit starkem Schwefelwasserstoffwasser versetzen: Orangerote Flocken von Sb_2S_3 zeigen dann Antimon an.

Der in konzentrierter Salzsäure unlösliche **Rückstand** (R'), welcher aus Arsenpentasulfid und Schwefel oder nur aus Schwefel bestehen kann, wird in einem Porzellanschälchen unter dem Abzug mit wenig rauchender Salpetersäure¹⁾ fast zur Trockne eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und abfiltriert. Das klare Filtrat versetzt man erst mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion, dann mit

Arsen.

¹⁾ An Stelle der rauchenden Salpetersäure kann auch heisse konzentrierte Salzsäure, in der einige Kryställchen Kaliumchlorat gelöst sind, oder eine Mischung aus Wasserstoffsperoxyd und Ammoniak genommen werden. Durch all' diese Agentien wird das Arsen des Arsenpentasulfid zu Arsensäure H_3AsO_4 , und dessen Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert.

klarer Magnesiämischung; enthält das Filtrat Arsensäure, so entsteht jetzt ein weisser, krystallinischer Niederschlag von Magnesiumammoniumarseniat $[\text{AsO}_4\text{Mg}(\text{NH}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$. Aus sehr verdünnten Lösungen der Arsensäure scheidet sich der Niederschlag erst bei längerem Stehen aus. — Den auf einem Filterchen gesammelten, gut ausgewaschenen Niederschlag übergiesst man mit Silbernitratlösung: er färbt sich hierbei unter Bildung von Silberarseniat, Ag_3AsO_4 , rotbraun. — Will man das Arsen als solches zur Abscheidung bringen, so trocknet man den mit Magnesiämischung erhaltenen und abfiltrierten Niederschlag gut aus, verreibt ihn mit etwas Cyankalium und Soda und erhitzt dieses Gemisch im Glühröhrchen: Bildung eines glänzenden, schwarzen oder schwarzbraunen Arsen spiegels, der in Natriumhypochloritlösung löslich ist.

Zweite Methode. Der aus der Schwefelammoniumlösung durch verdünnte Salzsäure gefällte Niederschlag, der aus As_2S_5 , Sb_2S_5 und SnS_2 bestehen kann, wird abfiltriert, ausgewaschen, mit einer konzentrierten Lösung von Ammoniumkarbonat einige Zeit erwärmt und wiederum abfiltriert. Arsenpentasulfid geht als $\text{AsS}_4(\text{NH}_4)_3$ und $\text{AsS}(\text{ONH}_4)_3$ in Lösung, während Antimonpentasulfid und Zinnsulfid ungelöst bleiben; der ungelöst bleibende Teil wird durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure gelöst und diese Lösung nach den obigen Angaben auf Zinn und Antimon untersucht. — Aus der Ammoniumkarbonatlösung fällt verdünnte Salzsäure, im Ueberschusse zugesetzt, gelbes, flockiges Arsenpentasulfid, das abfiltriert und durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure oder mit Salzsäure unter Zugabe von Kaliumchlorat oder mit Hilfe von ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd zu Arsensäure oxydiert wird, deren Nachweis mit Magnesiämischung erfolgt.

Die Untersuchung auf Gold und Platin.

Gold, Platin. Hat man bei einer Untersuchung auf Gold und Platin Rücksicht zu nehmen, so löst man den aus der Schwefelammoniumlösung mit verdünnter Salzsäure erhaltenen Niederschlag der sauren Sulfide, welcher bei Gegenwart von Gold und Platin braun bis schwarzbraun gefärbt ist, in Königswasser auf, verdampft grösstenteils die überschüssige Säure und fällt das Platin mit einer konzentrierten Salmiaklösung als Platinsalmiak aus. Dieses Salz von der Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ ist gelb und krystallinisch. In der von Platinsalmiak abfiltrierten Flüssigkeit wird Gold mit Oxalsäure- oder Eisenvitriollösung als feines braun gefärbtes Pulver ausgeschieden, und im Filtrate hiervon werden Arsen, Antimon und Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt.

Der Platinsalmiak hinterlässt beim Glühen Platinschwamm als graues Pulver und das reduzierte Goldpulver nimmt nach dem Trocknen beim Drücken mit einer Messerklinge Metallglanz an.

Die Untersuchung auf Molybdän.

Molybdän. Molybdän ist mit grosser Sicherheit schon daran zu erkennen, dass es aus der sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff nur langsam

und unvollständig als braunschwarzes Trisulfid MoS_3 gefällt wird, und dass das Filtrat von diesem Niederschlage meist stark braun gefärbt ist. Zu Beginn der Einwirkung von Schwefelwasserstoff färben sich molybdänhaltige Lösungen intensiv blau. Molybdän wird nur durch anhaltende, wiederholte Sättigung der erwärmten sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt. Zur Trennung des Molybdäntrisulfides von den anderen sauren Sulfiden wird der aus der Schwefelammoniumlösung mit verdünnter Salzsäure wieder ausgeschiedene Sulfid-Niederschlag, nach dem Auspressen zwischen Filtrierpapier, mit konzentrierter Salzsäure erwärmt, wobei Schwefelarsen und Molybdäntrisulfid ungelöst bleiben, während Schwefelantimon und Schwefelzinn gelöst werden. Der ungelöst gebliebene Teil des N. wird abfiltriert, ausgewaschen, in einer Porzellanschale mit rauchender Salpetersäure gelöst, dann wird die Lösung zur Trockne eingedampft und der jetzt bleibende Rückstand mit kaltem Wasser ausgezogen¹⁾. Molybdänsäure bleibt als weisses Pulver zurück, Arsensäure geht in Lösung; im Filtrate wird die Arsensäure mit Magnesiamischung, mit Silbernitrat oder im Marsh'schen Apparate nachgewiesen. Molybdän ist bestimmt nachgewiesen, wenn der weisse, in Wasser unlösliche Rückstand die folgenden Reaktionen der Molybdänsäure gibt:

1. Ein Teil des Rückstandes wird in Ammoniak gelöst, die Lösung mit verdünnter Salpetersäure übersättigt und mit 1—2 Tropfen Natriumphosphatlösung gelinde erwärmt; bei Gegenwart von Molybdänsäure entsteht ein gelber, krystallinischer Niederschlag von phosphormolybdän-saurem Ammonium, der in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniak sowie in viel Natriumphosphatlösung leicht löslich ist.
2. Die Lösung der Molybdänsäure in Salzsäure färbt sich, mit einem Stückchen Zink und mit wenig Zinnchlorürlösung versetzt, je nach der Konzentration blau, grün oder braun.
3. Die salzsaure Lösung der Molybdänsäure färbt sich mit Rhodankalium und einem Stückchen Zink schön rot; schüttelt man diese Lösung mit Aether aus, so färbt sich dieser rot.
4. Ferrocyankalium erzeugt in der salzsauren Lösung der Molybdänsäure einen rotbraunen Niederschlag.

Anhang zur zweiten Gruppe.

Die Untersuchung auf Wolfram.

Wolfram wird schon bei der Probe in der Phosphorsalzperle erkannt. Wird **Wolfram.** diese Perle der Oxydationsflamme ausgesetzt, so erscheint sie klar, farblos oder schwach gelblich gefärbt; in der Reduktionsflamme nimmt sie eine rein blaue und bei Zusatz von wenig Ferrosulfat eine blutrote Farbe an.

Da Wolfram in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht vollständig ausgefällt wird, so schlägt man zur Abscheidung und zum Nachweise desselben zweckmässig das folgende Verfahren ein:

Die zur Untersuchung vorliegende, fein gepulverte Substanz wird in einem be-

¹⁾ Spuren von Molybdänsäure werden vom Wasser gelöst.

deckt zu haltenden Porzellantiegel mit der 4—6fachen Menge einer Mischung aus Schwefel und Aetznatron zusammengesmolzen. Die Schmelze wird mit Wasser ausgekocht und filtriert, der Filtrückstand nach dem Auswaschen in mässig konzentrierter Salpetersäure gelöst und diese Lösung auf Metalle der I. bis einschliesslich IV. Gruppe geprüft. Das braun bis braunrot gefärbte Filtrat, welches sämtliche, Sulfosalze bildende, Metalle enthalten kann, übersättigt man mit verdünnter Salzsäure; hierdurch wird neben den anderen »sauren Sulfiden« auch Wolframtrisulfid W_2O_7 als brauner Niederschlag gefällt. Beim Erhitzen des ausgepressten Niederschlags mit konzentrierter Salzsäure bleibt das Wolframtrisulfid neben Molybdäntrisulfid und Arsenpentasulfid ungelöst; dieser ungelöst gebliebene Teil des N. wird abfiltriert, ausgewaschen, dann in einem Porzellanschälchen mit rauchender Salpetersäure abgedampft; der hierbei erhaltene Trockenrückstand wird zuerst mit Wasser ausgekocht, um vorhandene Arsensäure, dann mit verdünnter Salz- oder Salpetersäure behandelt, um Molybdänsäure in Lösung zu bringen. Die Wolframsäure bleibt hierbei als gelbes, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver zurück, das schliesslich in einem Porzellantiegel mit der 3—4fachen Menge Soda zusammengesmolzen wird. Die Schmelze, welche Natriumwolfram enthält, wird in Wasser gelöst und die Lösung, falls es nötig ist, filtriert. Wolfram ist dann sicher nachgewiesen, wenn diese Lösung die folgenden Reaktionen der Wolframsäure gibt:

1. Verdünnte Salzsäure oder Salpetersäure fällt aus dieser Lösung Wolframsäure als flockigen weissen Niederschlag, der sich beim Kochen mit überschüssiger Mineralsäure intensiv gelb färbt, ohne in Lösung zu gehen. Unterschied von Molybdänsäure, welche in Salz- und Salpetersäure leicht löslich ist.

2. Versetzt man die Lösung mit konz. Salzsäure und einem Stückchen Zink, so färbt sie sich bei Gegenwart von Wolframsäure, besonders bei gelindem Erwärmen, schön blau. Diese Färbung geht allmählich in Rot, dann in Braunschwarz über. Sehr empfindliche und charakteristische Probe auf Wolframsäure.

3. Zinnchlorür bewirkt in der Lösung einen gelblich gefärbten Niederschlag, falls Wolframsäure zugegen ist; säuert man hierauf mit Salzsäure an und erhitzt, so färbt sich der Niederschlag blau.

4. Schwefelammonium fällt eine Natriumwolframatlösung nicht; beim Uebersättigen mit verdünnter Salzsäure entsteht aber ein brauner Niederschlag von Wolframtrisulfid W_2O_7 .

Bemerkungen zur zweiten Gruppe.

Wie bereits angedeutet wurde, darf eine Flüssigkeit, aus welcher Metalle der zweiten Gruppe durch Schwefelwasserstoff vollständig gefällt werden sollen, nicht zu viel freie Mineralsäure enthalten, weil sonst verschiedene Metalle dieser Gruppe, wie Blei, Kadmium und Zinn, zum Teil in Lösung bleiben. Der grösste Teil der freien Säure ist daher vor dem Einleiten von H_2S zu verdampfen, oder man muss die Wirkung der Säure durch Verdünnen mit Wasser möglichst unschädlich machen. — Andererseits muss eine derartige Lösung unbedingt eine bestimmte Menge freier Mineralsäure enthalten, weil sonst auch Zink, Kobalt und Nickel durch H_2S gefällt werden. Dies ist besonders dann der Fall, wenn die Analysesubstanz reichliche Mengen von Salzen schwacher Säuren, z. B. Acetate enthält.

Aus einer salzsauren Lösung von Bleisalzen fällt H_2S zunächst rotes bis braunrotes Bleisulfchlorid ($Pb_2S_2Cl_2$), das erst durch überschüssigen Schwefelwasserstoff in schwarzes Bleisulfid übergeführt wird.

Quecksilberchlorid verhält sich ähnlich gegen Schwefelwasserstoff; es

entsteht zunächst ein weisser N. von Quecksilbersulfochlorid ($\text{Hg}_2\text{S}_2\text{Cl}_2$), der sich bei weiterem Einleiten von H_2S gelb, rot, braun und schliesslich schwarz färbt unter Bildung von Quecksilbersulfid, HgS .

Ausscheidung von Schwefel. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung einer Analysensubstanz wird häufig Schwefel ausgeschieden; dies ist immer der Fall, wenn oxydierend wirkende Substanzen in der Lösung vorhanden sind. Die wichtigsten derartigen Substanzen, welche den Schwefelwasserstoff unter Schwefelabscheidung zersetzen, sind die folgenden:

- a. Salpetersäure, Königswasser, Chlor, Brom, Jod, schweflige Säure; man beseitigt diese flüchtigen Stoffe durch Kochen der Lösung, bevor man Schwefelwasserstoff in dieselbe einleitet.
- b. Eisenoxydsalze: diese werden zu Oxydulsalzen reduziert.
- c. Chromsäure: wird bei Gegenwart einer Säure zu Chromoxydsalz reduziert; die ursprünglich rote Farbe der Lösung geht dabei in Grün über.

Da von dem bei der Reduktion entstandenen Chromoxyd viel freie Säure zur Salzbildung gebunden wird, muss von vornherein eine genügende Menge von Salzsäure genommen werden; andernfalls könnte die Lösung neutral werden, und es könnten dann durch H_2S Zink und unter Umständen auch Nickel und Kobalt gefällt werden. — Man vermeidet dies immer, wenn man die saure chromsäurehaltige Lösung vor dem Einleiten von H_2S durch Kochen mit wenig Alkohol oder mit einigen Tropfen schwefliger Säure reduziert; den Ueberschuss von Schwefeldioxyd entfernt man durch Erhitzen.

- d. Uebermangansäure wird unter Bildung von Manganosalz entfärbt.

Dritte Gruppe.¹⁾

(„Uebersicht“ S. 85).

Aus dem Filtrat des Niederschlags von der zweiten Gruppe werden durch **Ammoniak** bei Gegenwart von **Ammoniumchlorid** gefällt:

Aluminium als Aluminiumhydroxyd, $\text{Al}(\text{OH})_3$, weiss.

Chrom als Chromhydroxyd, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, graugrün.

Eisen als Ferrhydroxyd, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, braun.

Mangan²⁾ als Manganhydroxyd, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, weiss, färbt sich an der Luft braun.

Uran als Ammoniumuranat, $\text{U}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)_2$, gelb.

Titan als Titansäure, $\text{Ti}(\text{OH})_4$, weiss; heiss als $\text{TiO}(\text{OH})_2$.

Phosphate von Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, weiss; das letztere als $[\text{PO}_4\text{MgNH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$.

Oxalate von Baryum, Strontium, Calcium, weiss.

Fluoride von Aluminium, Calcium, Strontium, Baryum, weiss.

Vorprobe auf Eisen. Eine Probe des Filtrats vom Schwefelwasserstoffniederschlag wird mit Ferricyankalium versetzt; entsteht

¹⁾ Man arbeite entweder nach dieser unter der dritten und vierten Gruppe gegebenen Anleitung **oder** nach dem auf Seite 54 angegebenen Gang, nach welchem diese **beiden Gruppen zu einer „Ammoniumsulfidgruppe“ vereinigt sind.**

²⁾ Auch geringe Mengen von Kobalt, Nickel und Zink können dem Niederschlage beigemischt sein.

ein blauer Niederschlag oder eine blaue Färbung der Lösung, so ist Eisen zugegen.

Der übrige Teil des Filtrats vom Schwefelwasserstoffniederschlag wird unter dem Abzug so lange gekocht, bis der Schwefelwasserstoff vollständig verjagt ist, bis also ein mit Bleiacetatlösung befeuchtetes Papier durch die entweichenden Dämpfe nicht mehr geschwärzt wird; dann wird, falls Eisen durch die Vorprobe nachgewiesen wurde, zur Oxydation des Ferro- zu Ferrisalz, wenig rauchende Salpetersäure (etwa 20 Tropfen) zugefügt und wiederum gekocht, bis eine herausgenommene, mit Wasser verdünnte Probe sich mit Ferricyanalkalium weder blau noch grün färbt. Statt der rauchenden Salpetersäure kann zur Oxydation des Eisenoxydulsalzes auch Bromwasser oder Wasserstoffsuperoxyd genommen werden.

Die so vorbereitete Flüssigkeit oder, falls Eisen nicht vorhanden ist, das durch Kochen vom Schwefelwasserstoff befreite Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag wird erst mit ziemlich viel Ammoniumchloridlösung, dann mit soviel Ammoniak¹⁾ versetzt, dass die Flüssigkeit nach dem Umschütteln stark darnach riecht (auch Probe mit Lackmuspapier); hierauf kocht man noch kurze Zeit und filtriert ab. Der erhaltene **Niederschlag**, er heiße **N.**, muss, nach dem Auswaschen mit heissem Wasser, zunächst durch Vorproben auf einen Gehalt an Phosphorsäure, Oxalsäure und Fluorwasserstoff untersucht werden; auf die letztere Säure wird nur dann Rücksicht genommen, wenn man in der ursprünglichen Analysensubstanz bei der Vorprüfung mit Sand und konzentrierter Schwefelsäure (s. S. 21) Fluorwasserstoff hat nachweisen können.

Vorprobe auf Phosphorsäure. Man löse eine Probe des mit Ammoniak erhaltenen Niederschlags in wenig verdünnter Salpetersäure auf, füge viel Ammoniummolybdatreagens zu und erwärme gelinde: ein gelber Niederschlag von phosphormolybdänsäurem Ammonium zeigt Phosphorsäure an.

Vorprobe auf Oxalsäure. Man löse eine Probe des mit Ammoniak erhaltenen Niederschlags in möglichst wenig Salzsäure auf, füge Natriumcarbonatlösung im Ueberschuss zu, koche einige Minuten und filtriere heiss ab; das Filtrat versetze man erst mit Chlorcalcium, dann mit verdünnter Essigsäure bis zur sauren Reaktion (Probe mit Lackmuspapier); bleibt ein weisser, in Essigsäure unlöslicher Niederschlag (C_2O_4Ca) zurück, so ist Oxalsäure zugegen.

Bei Gegenwart von **Fluoriden** erhält man bei dieser Probe einen Niederschlag von Calciumfluorid, das in Essigsäure ebenfalls fast unlöslich ist und das daher

¹⁾ Das Ammoniak soll frei von Ammoniumcarbonat sein, damit nicht durch dasselbe die alkalischen Erden an dieser Stelle als Carbonate ausgefällt werden. Mit 4 Vol. Kalkwasser gemischt, darf die Ammoniakflüssigkeit nach einstündigem Stehen im verschlossenen Gefäss sich höchstens schwach trüben. Prüfung nach dem »Arzneibuch«.

Calciumoxalat vortäuschen kann. Will man neben Fluorwasserstoff auf Oxalsäure prüfen, so erhitzt man den fraglichen, mit Chlorcalcium erhaltenen Niederschlag mit konzentrierter Schwefelsäure; entsteht hierbei ein mit bläulicher Flamme brennbares Gas, (CO), so enthält der N. Calciumoxalat; oder man versetzt die heisse Lösung des Niederschlags in verdünnter Schwefelsäure tropfenweise mit Kaliumpermanganatlösung: Entfärbung und Entwicklung von Kohlendioxyd zeigt dann Oxalsäure an; Probe mit Aetzbaryt auf CO_2 .

Die Untersuchung des Niederschlags N. bei Abwesenheit von Phosphorsäure, Oxalsäure und Fluorwasserstoff.

Erste Methode. Man löst den mit Ammoniak erhaltenen Niederschlag N. in möglichst wenig heisser verdünnter Salzsäure, giesst diese Lösung unter Umrühren in soviel kochend heisse Natronlauge, bis diese im Ueberschuss vorhanden ist (Probe mit Lackmuspapier), erhitzt zum Sieden und filtriert heiss ab. Aluminium findet sich dann im Filtrat als Natriumaluminat $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{ONa})$ bez. $\text{Al}(\text{ONa})_3]$ vor, während Chrom, Eisen und Mangan als Hydroxyde gefällt werden.

Das erhaltene alkalische Filtrat¹⁾ versetzt man mit viel Ammoniumchloridlösung und kocht auf: Aluminiumhydroxyd fällt hierbei als weisser, flockiger Niederschlag aus; man filtriere ihn ab, wasche ihn aus und verwende ihn für die folgende Identitätsprobe auf Aluminium. Man befeuchtet das Filter, auf dem sich der Niederschlag befindet, erst mit wenig verdünnter Salpetersäure, dann mit einem Tröpfchen Kobaltnitratlösung und erhitzt das Ganze; ist der Niederschlag aluminiumhaltig, so bleibt eine blaue Masse, Thénard's Blau, zurück.

Eine Probe des mit heisser Natronlauge erhaltenen, von der Natriumaluminatlösung abfiltrierten Niederschlags, der die Hydroxyde von Chrom, Eisen und Mangan enthalten kann, wird auf einem Platinblech mit Soda und Salpeter geschmolzen. Chrom gibt hierbei eine gelbe Schmelze, Mangan eine grüne oder blaugrüne. Sind beide Metalle zugegen, so ist die geschmolzene Masse grün gefärbt, indem das Gelb vom Grün verdeckt wird. — Man kocht die erkaltete Schmelze mit Wasser aus und filtriert die Lösung ab; auf dem Filter können sich die Oxyde von Eisen und Mangan, im Filtrate chromsaures und mangansaures Alkali vorfinden. Das Filtrat wird, falls es gelb gefärbt ist, erst mit Essigsäure angesäuert, dann mit Bleiacetat versetzt: Gelber Niederschlag von PbCrO_4 . Ist das Filtrat durch mangansaures Salz grün gefärbt, so erhitzt man es mit einigen Tropfen Weingeist zum Sieden und filtriert ab; infolge der Reduktion der Mangansäure zu unlöslichem Mangandioxydhydrat ($\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), erhält man jetzt ein farbloses Filtrat, oder

Eisen.
Chrom.
Mangan.

¹⁾ Die gewöhnliche Natronlauge enthält fast immer Spuren von Tonerde gelöst; erhält man daher bei der obigen Probe nur sehr wenig Aluminiumhydroxyd, so kann dieses aus der Natronlauge stammen; in zweifelhaften Fällen prüfe man zum Vergleiche die angewandte Natronlauge auf einen Gehalt an Aluminium.

aber es kommt die gelbe Farbe des Alkalichromats¹⁾ zum Vorschein.

Zum Nachweis des Eisens löst man den in Wasser unlöslichen Teil der Soda-Salpeterschmelze auf dem Filter in wenig heisser verdünnter Salzsäure auf und prüft einen Teil dieser Lösung mit Ferrocyankalium, einen anderen mit Rhodankalium auf Eisen. Tritt hierbei nur die Rhodanprobe schwach ein und die Berlinerblauprobe überhaupt nicht, so handelt es sich um Spuren von Eisen, die als unwesentliche Beimengungen in vielen Substanzen vorkommen können.

Trennung des Eisens vom Mangan.

Will man Eisen vom Mangan trennen, so löse man den in Wasser unlöslichen Teil der Schmelze auf dem Filter in möglichst wenig Salzsäure auf, füge zur erkalteten Lösung Natriumacetat bis zur bleibenden Rotfärbung hinzu und erhitze zum Sieden. Eisen wird als basisches Ferriacetat gefällt, während Mangan gelöst bleibt, das man im klaren, eisenfreien Filtrat, nach dem Uebersättigen mit Ammoniak, mittelst Schwefelammonium nachweisen kann: Bildung von fleischfarbenem MnS .

Zweite Methode. Man löst den **Niederschlag N.**, der die Hydroxyde von Aluminium, Chrom, Eisen und Mangan enthalten kann, in möglichst wenig heisser verdünnter Salzsäure, fügt erst Natronlauge im Ueberschusse (Probe mit Lackmuspapier), dann einige ccm gesättigtes Bromwasser hinzu, erhitzt dieses Gemisch ganz allmählich bis zum Sieden und filtriert ab. Im Filtrat (F.) finden sich dann Aluminium als Natriumaluminat und Chrom als Natriumchromat vor, während der Filtrerrückstand R. Eisenhydroxyd und Mangandioxydhydrat $MnO_2 \cdot H_2O$ enthalten kann.

Aluminium. Das Filtrat F. säuert man erst mit Salzsäure an, macht es mit Ammoniak wieder alkalisch — oder versetzt es direkt mit viel Ammoniumchlorid — und kocht auf: Aluminiumhydroxyd fällt als weisser Niederschlag aus, mit dem die auf der Bildung von Thénard's Blau beruhende Identitätsprobe auf Aluminium angestellt wird.

Chrom. — Das Filtrat vom Aluminiumhydroxyd ist intensiv gelb gefärbt²⁾, falls Chrom vorliegt; man säuert es mit Essigsäure an, kocht es einige Zeit, zur Entfernung des hierbei frei gewordenen Broms, und weist die Chromsäure mit Bleiacetat nach. — Auch die Ueberchromsäureprobe mit Wasserstoffsuperoxyd, verdünnter Schwefelsäure und Aether kann als Identitätsprobe auf Chrom ausgeführt werden.

Eisen und Mangan werden im Filtrerrückstand R. nach den unter der ersten Methode gemachten Angaben nachgewiesen.

Die Untersuchung des Niederschlags N. bei Gegenwart von Oxalsäure, Phosphorsäure, Fluorwasserstoffsäure.

1. Bei Gegenwart von Oxalsäure.

Man kocht den **Niederschlag N.** mit überschüssiger Soda-

¹⁾ In alkalischer Lösung werden die Alkalichromate durch Alkohol nicht reduziert.

²⁾ Auch wenn kein Alkalichromat in Lösung ist, zeigt dieses Filtrat durch einen Gehalt an Natriumhypobromit ($BrONa$) eine gelbliche Färbung.

lösung einige Minuten gut aus und filtriert alsdann heiss ab; das Filtrat enthält die Oxalsäure als Natriumsalz, während der Niederschlag auf dem Filter die an Oxalsäure gebunden gewesenen alkalischen Erden als Carbonate, sowie die Hydroxyde von Aluminium, Eisen, Chrom und Mangan enthalten kann; er wird mit heissem Wasser ausgewaschen, dann in wenig Salzsäure gelöst; aus dieser Lösung fällt man mit Ammoniak Al, Cr, Fe, Mn aus und prüft das Filtrat von diesem Niederschlag nach den Angaben der fünften Gruppe auf Calcium, Strontium und Baryum. — Den mit Ammoniak erhaltenen Niederschlag, der jetzt frei von Oxalat ist, untersucht man nach einer der beiden oben verzeichneten Methoden auf Metalle der dritten Gruppe.

2. Bei Gegenwart von Phosphorsäure.

Man rührt in einem Porzellanschälchen den phosphathaltigen **Niederschlag N.** mit einigen ccm konzentrierter Salpetersäure an, fügt einige Stückchen Zinnfolie zu und erhitzt dieses Gemisch unter Umrühren anfangs ganz gelinde, später stärker und dampft schliesslich zur Trockne ein; den Rückstand kocht man unter Zugabe einiger Tropfen Salpetersäure mit ziemlich viel Wasser aus, lässt absitzen und filtriert eine Probe durch ein Doppelfilter ab; ist in dieser mit Ammoniummolybdat keine Phosphorsäure mehr nachzuweisen, so giesst man die ganze Flüssigkeitsmenge durchs Filter. Andernfalls ist die Flüssigkeit samt Niederschlag einzudampfen und der Rückstand nochmals mit Salpetersäure und Zinnfolie zu behandeln. — Aus dem schliesslich phosphorsäurefrei erhaltenen Filtrat fällt man zunächst die stets im Stanniol sich vorfindenden Verunreinigungen von Blei und Kupfer mit Schwefelwasserstoff aus, filtriert ab, kocht aus dem Filtrat den H_2S weg und fällt, eventuell nach vorausgegangener Oxydation mit rauchender Salpetersäure, nach Zusatz von Salmiak mit Ammoniak aus. Der jetzt entstehende Niederschlag ist nach einer der beiden obigen Methoden auf Aluminium, Chrom, Eisen und Mangan zu untersuchen, und das Filtrat von diesem Niederschlag muss, zur Prüfung auf Baryum, Strontium und Calcium, nach den Angaben der fünften Gruppe kochend heiss mit Ammoniumcarbonat ausgefällt werden. Schliesslich dient das Filtrat von diesem »Carbonatniederschlag« zum Nachweis des Magnesiums mit Natriumphosphat.

Durch Erhitzen der Phosphate mit Salpetersäure und Zinnfolie gehen die an $PO_4^{'''}$ gebunden gewesenen Metalle als Nitrate in Lösung, während ein Gemenge von Stanniphosphat, $Sn_3(PO_4)_4$ und Zinnsäure, SnO_3H_2 , ungelöst bleibt.

3. Bei Gegenwart von Phosphorsäure und Oxalsäure.

Man kocht den die Phosphate und Oxalate enthaltenden **Niederschlag N.** mit überschüssiger Sodalösung tüchtig aus, filtriert ab, spült den Filtrerrückstand mit Wasser aus und behandelt ihn nach 2. mit Zinnfolie und Salpetersäure. Das hierbei gewonnene von Oxalsäure und Phosphorsäure freie Filtrat wird nach den unter 2. gemachten Angaben auf Metalle untersucht.

4. Bei Gegenwart von Fluorwasserstoffsäure.

Enthält eine Analysesubstanz ein schwer lösliches Fluorid, wie Flussspat oder Kryolith, die beim Kochen mit Salzsäure grösstenteils in Lösung gehen, so erhält man bei der Fällung mit Ammoniak einen fluorhaltigen Niederschlag N. Zur Entfernung des Fluors rührt man diesen Niederschlag in einer Platinschale mit wenig konzentrierter Schwefelsäure an, erhitzt zunächst gelinde und dampft schliesslich fast zur Trockne ein; den Rückstand kocht man mit Salzsäure und Wasser aus, filtriert und untersucht das Filtrat auf die Metalle der dritten Gruppe sowie auf Calcium und Magnesium. Bleibt ein in Salzsäure unlöslicher Rückstand, so kann dieser aus Baryum- und Strontiumsulfat bestehen und wird dann durch Schmelzen mit Natriumcarbonat aufgeschlossen.

Die Untersuchung des Niederschlags N. unter Berücksichtigung von Uran.

Uran.

Falls Chrom und Eisen nicht vorhanden sind, wird Uran schon daran erkannt, dass der Niederschlag N. durch ausgefälltes Ammoniumuranat, $U_2O_7(NH_4)_2$, intensiv gelb gefärbt ist. — Zum sicheren Nachweis des Urans, auch bei Gegenwart von Chrom und Eisen, wird der Niederschlag N. mit ziemlich viel Ammoniumcarbonatlösung bis zum beginnenden Sieden erhitzt¹⁾; Ammoniumuranat geht mit gelber Farbe in Lösung und findet sich als $[UO_2(CO_3)_4](NH_4)_2$ im Filtrate vor, während die übrigen Metallhydroxyde ungelöst bleiben. Im dem erhaltenen Filtrate weist man das Uran in der folgenden Weise nach:

- a. Kali- oder Natronlauge bewirken gelbe bis orangefarbene Niederschläge der betreffenden Uranate ($K_2U_2O_7$ bzw. $Na_2U_2O_7$).
- b. Uebersättigt man die Ammoniumcarbonatlösung mit verdünnter Schwefelsäure, fügt ein Stückchen Zink hinzu und erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit durch gebildetes Uranoxydulsalz intensiv grün.
- c. Ferrocyankalium erzeugt in der mit Salzsäure angesäuerten Lösung einen braunroten Niederschlag von Uranylferrocyanid $(UO_2)_3Fe(CN)_6$.
- d. Versetzt man die Ammoniumcarbonatlösung erst mit überschüssiger Essigsäure dann mit Natriumphosphat, so scheidet sich besonders beim Erwärmen ein weisslicher, flockiger Niederschlag von Uranylphosphat $(UO_2)HPO_4$ aus. Sehr charakteristische Probe auf Uran.

Die Untersuchung des Niederschlags N. unter Berücksichtigung von Titan.

Titan.

Ammoniak fällt aus den Lösungen der Titansäureverbindungen in der Kälte weisse, gallertige Titansäure, $Ti(OH)_4$, die in der Siedehitze in die ebenfalls weisse Metatitansäure, $TiO(OH)_2$, übergeht. Enthält eine Analysesubstanz Titansäure, so findet sich diese im Niederschlag der dritten Gruppe vor, also neben Eisen, Chrom und Aluminium. — Nach Claassen²⁾ kann Titansäure neben diesen Metallen nachgewiesen werden, wenn man die Lösung des fraglichen Niederschlags in Salzsäure erst mit viel Wasserstoffsuperoxyd, dann nach und nach mit überschüssiger Kalilauge versetzt; der Titansäureniederschlag löst sich unter diesen Umständen im Ueberschuss der Alkalilauge auf; filtriert man die Metallhydroxyde ab, so geben sich

¹⁾ Längeres Kochen ist nicht zulässig, weil sonst aus der zuerst entstandenen Lösung des Uranats sich dieses wieder ausscheiden kann.

²⁾ »Angewandte Methoden der analytischen Chemie«, I. Band. 766.

grössere Mengen von Titan sofort durch eine charakteristische Gelbfärbung zu erkennen, wenn man das Filtrat mit Salzsäure ansäuert. Bei kleineren Mengen Titan dampft man das angesäuerte Filtrat zur Trockene ein, nimmt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure auf und prüft die Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd auf Titansäure.

Der Titangehalt eines Minerals kann direkt erkannt werden, indem man etwa 0.1 g der fein gepulverten Probe mit wenig Fluornatrium und etwa 3 g Natriumbisulfat in einer Platinschale schmilzt, die Schmelze mit kaltem Wasser auslaugt und in dieser Lösung die Titanreaktion mit Wasserstoffsuperoxyd vornimmt.

Um Titansäure in Silikaten nachzuweisen, schmilzt man diese mit Kaliumnatriumcarbonat zusammen und scheidet die Kieselsäure nach S. 23 ab. Ein Teil der Titansäure findet sich in der abgeschiedenen Kieselsäure vor, der andere Teil geht, eventuell mit Fe, Al, Cr, in die salzsaure Lösung und kann in dieser nach den obigen Angaben mit Wasserstoffsuperoxyd, Kalilauge und darauf folgendes Ansäuern direkt nachgewiesen werden. (Nach Classen.)

Die Untersuchung auf Aluminium, Chrom und Eisen bei Gegenwart nicht flüchtiger organischer Säuren.

Verschiedene organische Säuren, wie Oxalsäure, Weinsäure, Zitronensäure verhindern die Fällung der Metalle von der dritten Gruppe durch Ammoniak entweder vollständig oder nur teilweise. Sind grössere Mengen dieser Säuren in der Lösung vorhanden, so müssen sie daher zerstört werden. Das Filtrat vom »Schwefelwasserstoffniederschlag« wird dann zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit wenig konzentrierter Schwefelsäure angerührt und so lange erhitzt, bis die organischen Säuren zerstört sind; dann wird der Rückstand mit Salzsäure und Wasser ausgekocht und die abfiltrierte Lösung auf Metalle der dritten bis einschliesslich sechsten Gruppe untersucht. Enthält die Analysesubstanz Baryum oder Strontium, so finden sich deren Sulfate in dem in Salzsäure unlöslichen, meist kohligen Rückstande vor und müssen darin durch Schmelzen mit Natriumcarbonat aufgeschlossen werden.

Vierte Gruppe.

(»Uebersicht« S. 86).

Durch Schwefelammonium, das Reagens dieser Gruppe, werden gefällt:

- Mangan als Mangansulfür, MnS , fleischfarben.
- Zink » Zinksulfid, ZnS , weiss.
- Kobalt » Kobaltsulfür, CoS , schwarz.
- Nickel » Nickelsulfür, NiS , schwarz.

Vorprobe auf Metalle der vierten Gruppe. Von dem Filtrat des Niederschlags der dritten Gruppe oder von der Flüssigkeit, in welcher Ammoniak keinen Niederschlag erzeugt hat, die aber, falls sie sauer reagiert, erst mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt werden muss, wird eine nicht zu kleine Probe mit Schwefelammonium erwärmt. Entsteht kein Niederschlag, so sind Metalle der vierten Gruppe nicht vorhanden, und es wird der übrige

Teil der Analysenflüssigkeit direkt mit Ammoniumcarbonat auf die Metalle der nächsten Gruppe untersucht. — Hat aber die Vorprobe mit Schwefelammonium zu einem positiven Ergebnisse geführt, so muss die ganze vorhandene Analysenflüssigkeit mit Schwefelammonium im geringen Ueberschuss ausgefällt, dann zum Sieden erhitzt werden; der sich bildende Niederschlag wird heiss abfiltriert und mit wenig Wasser ausgewaschen. Erhält man hierbei ein braun oder schwarz gefärbtes Filtrat, das sich an der Luft trübt, so ist Nickel zugegen, dessen Sulfür (NiS) in Schwefelammonium in nicht unerheblicher Menge löslich ist. In einem solchen Falle wird das dunkelgefärbte Filtrat mit verdünnter Essigsäure angesäuert und so lange gekocht, bis die durch ein Doppelfilter gegossene Flüssigkeit nahezu klar und farblos filtriert; hierdurch wird das gelöst gewesene Nickelsulfür gleichzeitig mit dem Schwefel ausgefällt. Dieser Niederschlag wird mit dem erst erhaltenen vereinigt.

Der mit Schwefelammonium erhaltene, abfiltrierte und ausgewaschene Niederschlag wird in einem Becherglas oder einer Porzellanschale mit stark verdünnter, kalter Salzsäure (mit 5 bis 6 % HCl) durchrührt und nach einigen Minuten abfiltriert. Das erhaltene **Filtrat F.** kann Zinkchlorid, ZnCl₂ und Manganchlorür, MnCl₂, sowie Spuren von Nickelchlorür enthalten, und ein schwarzer **Rückstand R.**, der hierbei bleibt, kann aus Nickelsulfür oder Kobaltsulfür oder aus einem Gemenge beider bestehen.

Untersuchung des Filtrats F.

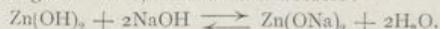
Erste Methode. Man kocht aus dem Filtrate F. den gelösten Schwefelwasserstoff¹⁾ vollständig weg — bis also ein den Dämpfen ausgesetztes »Bleipapier« nicht mehr geschwärzt wird —, fügt kalte Natronlauge im reichlichen Ueberschuss hinzu (Probe mit Lackmuspapier), schüttelt gut durch und filtriert ab. Zink geht als Zinkoxynatron Zn(ONa)₂ in Lösung, während Mangan als Manganhydroxyd, Mn(OH)₂, als ein weisser, an der Luft sich braun färbender Niederschlag ausfällt²⁾.

Mangan. Mangan ist aber nur dann sicher nachgewiesen, wenn dieser Niederschlag die nachstehenden Proben gibt: α. Beim Schmelzen des Niederschlags mit Soda und Salpeter auf einem Platinblech muss eine grüne, nach dem Erkalten mehr blaugrün aussehende Schmelze erhalten werden. — β. Wird der ausgewaschene Niederschlag mit Salpetersäure und wenig Bleisuperoxyd zum Sieden erhitzt, so muss, infolge der Bildung von Uebermangansäure, die über dem Bleisuperoxyd stehende Lösung tiefrot gefärbt sein. — Beide Manganproben sind ausserordentlich empfindlich.

¹⁾ Beim Lösen von ZnS und MnS in Salzsäure wird Schwefelwasserstoff frei, der zum Teil entweicht, zum Teil in der Lösung bleibt:



²⁾ Kochen ist nicht zulässig, weil sonst Zinkhydroxyd aus der alkalischen Lösung wieder gefällt wird; umkehrbarer Prozess:



Das alkalische Filtrat, welches Zinkoxydnatron enthalten kann, versetzt man mit Schwefelammonium, oder säuert es erst mit Essigsäure an und leitet Schwefelwasserstoff ein; in beiden Fällen zeigt ein weißer, flockiger Niederschlag (ZnS) Zink an. Erwärmen begünstigt die Abscheidung des Schwefelzinks. Mit dem erhaltenen Niederschlag führe man die folgenden Identitätsproben auf Zink aus: α . Man löst einen Teil desselben in verdünnter Salzsäure, kocht den Schwefelwasserstoff weg und versetzt die erkaltete Lösung mit Ferrocyankalium: Bildung von weißem Ferrocyanzink. β . Man befeuchtet das Filter, auf dem sich der Niederschlag befindet, mit zwei Tropfen Salpetersäure, trocknet es in der Flamme, fügt ein Tröpfchen Kobaltnitratlösung zu und glüht: Es muss eine grüne, unsmelzbare Masse, sogen. Rinman's Grün, zurückbleiben.

Zink.

Zweite Methode. Das Filtrat F., welches $MnCl_2$ und $ZnCl_2$ enthalten kann, wird mit so viel Natriumacetat versetzt, dass auf jeden Fall die vorhandene freie Salzsäure der Lösung gebunden wird, dann wird erwärmt und Schwefelwasserstoff eingeleitet: Zink wird als weißes Zinksulfid gefällt, während Mangan in Lösung bleibt und aus dieser durch Natronlauge gefällt wird. Der hierbei sich bildende Niederschlag darf aber nur dann für einen manganhaltigen angesprochen werden, wenn er die obigen Identitätsproben des Mangans gibt.

Untersuchung des Rückstandes R.

Vorprobe auf Nickel und Kobalt. Man erhitzt eine Probe des ausgewaschenen schwarzen Niederschlags in der Boraxperle: Eine blaue Perle zeigt Kobalt, eine braune Nickel an.

Man löst dann den übrigen Teil des Rückstandes R. in wenig Königswasser auf, wobei jeweils Schwefel ausgeschieden wird, dampft die Lösung in einer Porzellanschale fast zur Trockne ein, so dass noch einige Tropfen Flüssigkeit übrig bleiben, verdünnt alsdann mit wenig Natriumacetatlösung und teilt die filtrierte Lösung in zwei annähernd gleiche Teile. Den einen Teil versetzt man reichlich mit konzentrierter Kaliumnitritlösung sowie mit Essigsäure und lässt dieses Gemisch einige Stunden stehen: Kobalt wird als krystallinisches, gelbes Kaliumkobaltnitrit $[Co(NO_2)_6]K_3$ gefällt, während Nickel in der Lösung bleibt. Zum Nachweis des Nickels wird die abfiltrierte Flüssigkeit, die kobaltfrei sein muss — Kontrollprobe mit Kaliumnitrit — mit überschüssiger Natronlauge erwärmt: Vorhandenes Nickel wird als apfelgrünes Nickelhydroxydul, $Ni(OH)_2$ gefällt. Identitätsprobe des Nickels: Der abfiltrierte und ausgewaschene Niederschlag muss eine braune Boraxperle geben.

Kobalt.

Nickel.

Den zweiten Teil obiger Lösung versetzt man mit soviel Kaliumlösung, dass ein erst entstandener Niederschlag (event. $Ni(CN)_2$, $Co(CN)_2$) sich wieder löst und kocht hierauf diese Lösung einige Minuten, um etwa vorhandenes Kaliumkobaltocyanid, $[Co(CN)_6]K_4$, in Kalium-

kobalticyanid, $[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{K}_3$, überzuführen, fügt dann Kalilauge hinzu, kühlt ab und schichtet gesättigtes Bromwasser vorsichtig darüber; ist **Nickel.** Nickel in der Lösung, so entsteht an der Berührungsfäche beider Flüssigkeitsschichten ein schwarzer Ring von Nickeloxydhydrat, $\text{Ni}(\text{OH})_2$; Kobalt bleibt hierbei als $[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{K}_3$ in Lösung.

Nachweis von Nickel mit α -Dimethylglyoxim
(L. Tschugaeff) (s. S. 134).

Die Lösung des in Frage kommenden schwarzen Niederschlags R. in Königswasser wird fast zur Trockne verdampft, dann, entweder mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion, oder mit viel Natriumacetatlösung versetzt, hierauf eine Messerspitze voll α -Dimethylglyoxim zugefügt — in der Regel genügen einige Zentigramme davon — und zum Sieden erhitzt; enthält die Lösung Nickel, so entsteht jetzt ein schön scharlachroter Niederschlag. Aeusserst empfindliche Probe auf Nickel, die selbst durch die zehnfache Kobaltmenge nicht sehr beeinträchtigt wird. — Grössere Mengen von Kobalt scheidet man zweckmässig erst in essigsaurer Lösung mit Kaliumnitrit aus, übersättigt das Filtrat vom Kaliumkobaltinitrit mit Ammoniak, fügt »Glyoxim« zu und erhitzt zum Sieden. Auf diese Weise findet man noch Spuren von Nickel neben viel Kobalt.

Das Filtrat vom »Schwefelammoniumniederschlag« wird nach den Angaben von S. 58 — Fünfte Gruppe — weiter untersucht.

Dritte und vierte Gruppe zu einer Gruppe, der „Ammoniumsulfidgruppe“, vereinigt.

(»Uebersicht« S. 86, 87.)

Das Filtrat vom »Schwefelwasserstoffniederschlag« (zweiter Gruppe) wird erst mit etwas Ammoniumchloridlösung¹⁾, dann mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion und — gleichgültig ob schon hierdurch ein Niederschlag entsteht oder nicht — mit Schwefelammonium im geringen Ueberschuss versetzt²⁾; hierauf wird die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, weil dann die Filtration rasch von statten geht. Der abfiltrierte und ausgewaschene Niederschlag kann die sämtlichen Metalle der dritten und vierten Gruppe enthalten, und zwar findet sich Eisen als Schwefeleisen, FeS , und nicht als Hydroxyd vor, während Chrom und Aluminium im Niederschlag als Hydroxyde enthalten sind.

Vorproben auf Phosphorsäure und Oxalsäure. S. 46. Auch dieser Niederschlag muss zunächst auf einen Gehalt an Phosphat und Oxalat geprüft werden. Bei der Vorprobe auf PO_4^{3-} muss die salpetersaure Lösung einer Probe des Ammoniumsulfidniederschlags erst so lange gekocht werden, bis der Schwefelwasserstoff ausgetrieben ist³⁾, dann fügt man Ammoniummolybdatreagens hinzu und erwärmt gelinde.

Wird der mit Schwefelammonium erhaltene »Ammoniumsulfidniederschlag« oxalat- und phosphatfrei befunden, so wird er

¹⁾ Dieser Zusatz verhindert die Ausfällung des Magnesiums durch Ammoniak.

²⁾ Kontrollprobe: Eine abfiltrierte Probe muss auf weiteren Zusatz von Schwefelammonium klar bleiben.

³⁾ Ist die Lösung schwefelwasserstoffhaltig, so kann sie sich auf Zusatz von Ammoniummolybdat, infolge Reduktion der Molybdänsäure, blau färben, was den sicheren Nachweis der Phosphorsäure erschwert.

direkt nach einer der drei unten verzeichneten Methoden auf Aluminium, Chrom, Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt und Zink untersucht. Enthält aber der »Ammoniumsulfidniederschlag« Phosphorsäure oder Oxalsäure, so müssen diese Säuren zunächst entfernt werden.

Entfernung der Phosphorsäure. Zu dem Zweck klatscht man den Niederschlag in eine Porzellanschale, löst ihn in verdünnter Salpetersäure, dampft zur Trockne ein, fügt konzentrierte Salpetersäure und einige Stückchen Zinnfolie hinzu und verfährt im übrigen nach den Angaben von S. 49.

Um Oxalsäure zu entfernen, kocht man den »Ammoniumsulfidniederschlag« mit überschüssiger Sodalösung einige Minuten tüchtig aus, filtriert heiss ab, wäscht aus und löst den, jetzt oxalatfreien Niederschlag in heisser Salzsäure, eventuell unter Zusatz von wenig Salpetersäure, auf.

Nachdem Phosphorsäure und Oxalsäure aus dem Ammoniumsulfidniederschlag entfernt sind, finden sich in der erhaltenen salpetersauren oder salzsauren Lösung als Nitrate bzw. Chloride alle diejenigen Metalle vor, welche ursprünglich in dem mit Schwefelammonium gebildeten Niederschlag vorhanden waren. Diese Lösung wird erst mit Ammoniak übersättigt, dann wiederum mit Schwefelammonium vollständig ausgefällt und aufgekocht. Der hierbei ausfallende »reine Ammoniumsulfidniederschlag« ist nach einer der unten angegebenen Methoden auf Aluminium, Chrom, Eisen, Kobalt, Mangan, Nickel und Zink zu untersuchen, während sich in der abfiltrierten Flüssigkeit Calcium, Strontium, Baryum und Magnesium vorfinden können, die nach den Angaben der fünften und sechsten Gruppe aufgefunden werden.

Die Untersuchung des „reinen Ammoniumsulfidniederschlags“¹⁾.

Erste Methode. Baryumcarbonatmethode. Man durchrührt den ausgewaschenen »Ammoniumsulfidniederschlag« — direkt wie er erhalten wird, falls er frei von Phosphorsäure und Oxalsäure befunden wurde, oder nach Entfernung dieser Säuren, falls sie zugegen sind — mit kalter stark verdünnter Salzsäure (von etwa 5% HCl) und filtriert nach einigen Minuten ab. Ein schwarzer Rückstand, der hierbei bleibt, ist nach S. 53 auf Nickel und Kobalt, und das Filtrat ist auf Aluminium, Chrom, Eisen, Mangan und Zink zu prüfen.

Eine Probe dieses Filtrats wird mit Ferricyankalium auf Eisen geprüft (s. S. 45). Ist dieses nicht vorhanden, so wird der übrige Teil des Filtrats direkt mit Baryumcarbonat behandelt; hat man aber Eisen nachgewiesen, so kocht man aus dem Filtrate erst den Schwefelwasserstoff weg und oxydiert in der Siedehitze mit wenig rauchender Salpetersäure das Ferro- zu Ferrisalz. Besser nimmt man für die Oxydation Wasserstoffsuperoxyd, um nicht zu viel freie Säure in die Lösung

**Vorprobe
auf Eisen.**

¹⁾ So sei der Niederschlag genannt, der in einer von Oxalsäure und Phosphorsäure freien Lösung mit Ammoniumsulfid erhalten wird.

zu bekommen. Die dreiwertigen Metalle (Al, Cr, Fe) werden nun von den zweiwertigen (Mn, Zn) mit Hilfe von Baryumcarbonat getrennt. Man neutralisiert die saure Lösung nahezu vollständig mit festem Natriumcarbonat¹⁾ — sollte ein Niederschlag entstehen, so wird er mit wenig verdünnter Salzsäure wieder gelöst —, fügt dann soviel mit wenig Wasser zu einem feinem Schlamm angerührtes Baryumcarbonat zu, dass dieses in reichlichem Ueberschuss vorhanden ist, lässt unter häufigem Umschütteln etwa $\frac{1}{4}$ Stunde stehen und filtriert alsdann ab. Der Niederschlag (N) auf dem Filter kann neben überschüssigem BaCO_3 Aluminium, Chrom- und Ferrihydroxyd und das Filtrat (F) kann neben BaCl_2 , Zinkchlorid und Manganchlorür enthalten²⁾.

Aluminium. Der gut ausgewaschene Niederschlag (N) wird in wenig heisser Salzsäure gelöst, die Lösung in der Siedehitze mit verdünnter Schwefelsäure von Baryum befreit und das hierbei erhaltene Filtrat nach einer der beiden auf S. 47 und 48 angegebenen Methoden auf Aluminium, Chrom und Eisen geprüft.

Eisen.
Chrom.
Mangan.
Zink. Aus dem Filtrat (F), das MnCl_2 und ZnCl_2 enthalten kann, fällt man, ebenfalls in der Siedehitze, das in Lösung befindliche Baryum mit verdünnter Schwefelsäure in geringem Ueberschusse aus und untersucht die vom ausgeschiedenen Baryumsulfat abfiltrierte Flüssigkeit nach einem der beiden Verfahren von S. 52 auf einen Gehalt an Mangan und Zink.

Zweite Methode. Wasserstoffsuperoxydmethode³⁾. Man lässt den abfiltrierten und ausgewaschenen, phosphat- und oxalatfreien, »reinen Ammoniumsulfidniederschlag« gut abtropfen und erwärmt ihn hierauf in einem Becherglase oder einer Porzellanschale mit wenig konz. Salzsäure; sobald die Schwefelwasserstoffentwicklung fast beendigt ist, fügt man einige Tropfen konzentrierter Salpetersäure hinzu, erwärmt einige Zeit, so dass der Niederschlag bis auf wenig Schwefel in Lösung geht, verdünnt mit etwa der doppelten Menge Wasser und filtriert ab. Diese abfiltrierte Lösung lässt man unter Umrühren in eine Mischung aus annähernd gleichen Raumteilen Wasserstoffsuperoxyd (von 3%)⁴⁾ und Natronlauge (von etwa 25% = 1 T. NaOH + 3 T. H_2O) langsam einfließen und erwärmt dann einige Minuten gelinde, auf höchstens 80° . (Nicht kochen!) Dieses Gemisch muss stark alkalisch reagieren (Probe mit Lackmuspapier oder besser, nachsehen ob sich die Flüssigkeit zwischen den Fingern stark schlüpfrig anfühlt); andernfalls muss noch Natronlauge zugesetzt werden. Dann wird abfiltriert und der Niederschlag mit warmem Wasser gründlich ausgewaschen:

¹⁾ Man nimmt festes Salz, damit die Lösung nicht zu verdünnt wird.

²⁾ Spuren von Chrom bleiben, auch bei längerem Stehenlassen der Lösung mit viel BaCO_3 , stets in Lösung; das Filtrat (F) wird in einem solchen Falle nicht ganz farblos erhalten.

³⁾ Der Verfasser kann dieses elegante und zuverlässige Verfahren bestens empfehlen.

⁴⁾ Dieses muss baryumfrei sein.

Niederschlag (N) kann enthalten: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_3$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$.

Filtrat (F) kann enthalten: $\text{Al}(\text{ONa})_3$, $\text{Zn}(\text{ONa})_2$, CrO_4Na_2 .

Untersuchung des Niederschlags (N).

Der Niederschlag N, den man vorher gut abtropfen lässt, wird in einem Porzellanschälchen in möglichst wenig heisser Salzsäure gelöst, wobei Chlor sich entwickelt, falls mehr als Spuren von Mangan oder Kobalt¹⁾ vorhanden sind; nachdem aus der Lösung das Chlor weggekocht ist, versetzt man dieselbe erst mit Salmiak, dann mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion sowie mit einigen ccm Wasserstoffsperoxyd, erwärmt gelinde, filtriert einen sich bildenden Niederschlag ab und wäscht diesen mit warmem Wasser aus. Der hierbei erhaltene Niederschlag kann aus $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und $\text{MnO}(\text{OH})_2$ bestehen und die von ihm abfiltrierte Flüssigkeit kann Nickel und Kobalt enthalten und zwar als komplexe Ammoniaksalze.

Eine Probe dieses Niederschlags wird in wenig heisser Salzsäure gelöst, das Chlor weggekocht, dann wird diese Lösung mit Ferrocyankalium und mit Rhodankalium auf Eisen geprüft. — Der übrige Teil des Niederschlags wird, zur Prüfung auf Mangan, sowohl mit Salpeter und Soda geschmolzen: grüne Schmelze, als auch mit Bleisuperoxyd und Salpetersäure erwärmt: Rotfärbung der Lösung; Bildung von HMnO_4 .

Das ammoniakalische Filtrat, welches die Komplexsalze von Nickel und Kobalt enthalten kann, wird in einer Porzellanschale unter dem Abzug zur Trockne verdampft, der Rückstand in einem Tiegel so lange geglüht, bis alle Ammoniumsalze verflüchtigt sind, der Glührückstand in wenig heisser verdünnter Salzsäure gelöst und diese Lösung nach S. 53 auf Nickel und Kobalt untersucht.

Untersuchung des Filtrats F.

Das Filtrat F, welches $\text{Al}(\text{ONa})_3$, $\text{Zn}(\text{ONa})_2$, CrO_4Na_2 enthalten kann, wird mit kalter verdünnter Salzsäure angesäuert (Lackmuspapier), erst Salmiak, dann Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion zugesetzt und zum Sieden erhitzt. Aluminiumhydroxyd wird gefällt und durch Herstellung von Thénard's Blau als solches näher charakterisiert. — Das Filtrat vom Aluminiumhydroxyd wird mit Essigsäure angesäuert, Natriumacetat zugefügt und in der Siedehitze mit Baryumchlorid im geringen Ueberschuss versetzt; Chromsäure wird als gelbes Baryumchromat, BaCrO_4 , gefällt, das nach dem Erkalten durch ein Doppelfilter abfiltriert wird. In das erwärmte, klare Filtrat leitet man Schwefelwasserstoff ein; ein weisser, flockiger Niederschlag (ZnS) zeigt dann Zink an. Man führe mit diesem Niederschlag die auf S. 53 angegebenen Identitätsproben auf Zink aus.

Die Gegenwart des Chroms wird sich in den meisten Fällen schon dadurch zu erkennen geben, dass das alkalisch reagierende Filtrat F gelb gefärbt ist,

¹⁾ $2\text{Co}(\text{OH})_3 + 6\text{HCl} = 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{CoCl}_2$ (zerfällt in $2\text{CoCl}_2 + \text{Cl}_2$)
 $\text{MnO}_3\text{H}_2 + 4\text{HCl} = 3\text{H}_2\text{O} + \text{MnCl}_4$ (zerfällt in $\text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2$).

Eisen.
Mangan.

Kobalt.
Nickel.

denn das Färbevermögen des chromsauren Natriums ist gross, 10 ccm einer Lösung von Natriumchromat in verdünnter Natronlauge, Verdünnung 1 : 10 000, welche also 0.001 g $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ enthält, lassen die gelbe Farbe noch deutlich erkennen. — Ist daher das Filtrat farblos, so ist dessen Prüfung auf Chrom überflüssig; man sucht dann in der vom $\text{Al}(\text{OH})_3$ abfiltrierten und mit Essigsäure angesäuerten Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff das Zink nachzuweisen.

Dritte Methode. Die Natriumacetatmethode ist nur anwendbar bei Abwesenheit von Chrom; sie beruht darauf, dass die Acetate der dreiwertigen Metalle Aluminium und Eisen beim Erhitzen ihrer wässrigen Lösungen zersetzt und als basische Salze vollständig gefällt werden, während diejenigen der zweiwertigen Metalle Mangan und Zink hierbei unzersetzt und daher in der Lösung bleiben.

Der mit Hilfe von kalter, verdünnter Salzsäure bereitete, filtrierte Auszug des »reinen Ammoniumsulfidniederschlags«, also das Filtrat von NiS und CoS^1), wird durch Kochen vom Schwefelwasserstoff befreit, dann, falls Eisen zugegen ist — vorher Vorprobe mit $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ — mit wenig rauchender Salpetersäure erhitzt, hierauf mit Natriumcarbonat fast neutralisiert, 10 bis 20 ccm Natriumacetatlösung zugefügt und zum Sieden erhitzt:

Niederschlag: Basisches Aluminiumacetat, weiss, bas. Ferriacetat, braun.

Filtrat: Manganchlorür, Zinkchlorid.

Der mit heissem Wasser ausgewaschene Niederschlag der basischen Acetate wird in wenig Salzsäure gelöst und die Lösung in überschüssige heisse Natronlauge gegossen; Ferrihydroxyd wird gefällt, während Aluminium als Natriumaluminat gelöst bleibt (Nachweis s. S. 47). Die vom Niederschlag der basischen Acetate abfiltrierte Flüssigkeit, welche MnCl_2 und ZnCl_2 enthalten kann, wird nach einer der beiden Methoden von S. 52 und 53 auf Mangan und Zink geprüft.

Fünfte Gruppe.

(»Übersicht« S. 88.)

Ammoniumcarbonat, das Reagens dieser Gruppe, fällt:

Baryum als Baryumcarbonat, BaCO_3 , weiss.

Strontium als Strontiumcarbonat, SrCO_3 , weiss.

Calcium » Calciumcarbonat, CaCO_3 , weiss.

Das Filtrat von dem mit Schwefelammonium erzeugten Niederschlag kann direkt in der Siedehitze mit Ammoniumcarbonat ausgefällt und ein Niederschlag, der hierbei entsteht, nach den unten gemachten Angaben weiter untersucht werden. — Besser ist es, das überschüssige Schwefelammonium vorher zu zersetzen, indem man das erhaltene Filtrat in einer Porzellanschale unter dem Abzuge auf ein kleineres Volumen, etwa 20 ccm, einkocht, wobei Ammoniak und Schwefelwasserstoff entweichen und gleichzeitig Schwefel ausgeschieden wird; da dem letzteren Erd-

¹⁾ Dieser schwarze Rückstand wird nach Seite 53 auf Kobalt und Nickel geprüft.

alkalicarbonat beigemischt sein kann, so säuert man die Flüssigkeit mit wenig Salzsäure an, kocht noch einige Minuten, damit der Schwefel sich besser abfiltrieren lässt und giesst sie noch heiss durch ein Doppelfilterchen. Das erhaltene Filtrat wird erst mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion, dann mit Ammoniumcarbonat im Ueberschusse versetzt und nochmals aufgeköcht. Entsteht ein Niederschlag, so wird er abfiltriert, mit heissem Wasser ausgewaschen und in wenig verdünnter Salpetersäure gelöst; diese Lösung wird in einer Porzellanschale unter dem Abzug zur Trockne verdampft¹⁾. Eine Probe dieses Trockenrückstandes R löst man in wenig Wasser auf, filtriert die Lösung, falls es nötig ist, und versetzt das klare Filtrat mit gesättigtem Gipswasser.

a) Entsteht hierbei weder sofort, noch nach etwa einer Stunde ein Niederschlag, so sind Baryum und Strontium nicht zugegen; man prüft dann den Rest des Trockenrückstandes R, in Wasser gelöst, mit Ammoniumoxalat auf Calcium.

b) Entsteht nicht sofort, sondern erst bei längerem Stehen ein Niederschlag, so ist Baryum nicht vorhanden, wohl aber Strontium. Man führe dann folgende Identitätsprobe auf Strontium aus: Man löst eine Probe des Trockenrückstandes R in wenig Wasser, bringt einen Tropfen dieser Lösung auf einen Objektträger, fügt ein Tröpfchen Kaliumchromatlösung hinzu, legt nach einigen Minuten ein Deckgläschen darauf und betrachtet den entstandenen Niederschlag unter dem Mikroskop; ist Strontium zugegen, so werden hierbei lange, gelbe, konzentrisch gruppierte Krystallnadeln von Strontiumchromat, SrCrO_4 , sichtbar (vgl. Fig. 4. S. 139).

Trennung von Calcium und Strontium.

Erste Methode. Zum Nachweise des Calciums neben dem Strontium verreibt man den übrigen Teil des Trockenrückstandes R mit absolutem Alkohol oder besser mit einem Gemisch aus gleichen Raumteilen Alkohol und Aether, giesst das Ganze durch ein trockenes Filter und spült den Rückstand einige Male mit Alkohol-Aethergemisch aus. Calciumnitrat geht hierbei in Lösung, während Strontiumnitrat bis auf Spuren ungelöst bleibt. Man dunstet das Filtrat in einer Porzellanschale ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und prüft die klare Lösung mit Ammoniumoxalat auf Calcium: Weisser, krystallinischer, in Essigsäure unlöslicher Niederschlag, $(\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca})$, der die farblose Flamme ziegelrot färbt. In zweifelhaften Fällen ist eine Bestätigung des Resultats durch spektroskopische Untersuchung notwendig; diese empfiehlt sich übrigens immer, da ja Spuren von Strontiumnitrat in das alkoholische oder alkoholisch-ätherische Filtrat übergehen, die dann unter Umständen Calcium vortäuschen können.

¹⁾ Um ein Herausspritzen der Flüssigkeit zu vermeiden, erhitzt man das Porzellanschälchen auf einer Asbestplatte mit kleiner Flamme und rührt gegen das Ende des Eindampfens mit einem Glasstabe so lange um, bis ein vollkommener trockener Rückstand entstanden ist.

Zweite Methode. Man kocht den Trockenrückstand R mit einem Ueberschuss einer mässig konzentrierten Lösung von Kaliumsulfat¹⁾ einige Minuten lang und filtriert heiss ab. Calciumsulfat löst sich hierbei auf und wird im Filtrat mit Ammoniumoxalat nachgewiesen, während Strontiumsulfat bis auf geringe Mengen ungelöst bleibt und sich daher im Rückstande vorfindet.

Trennung von Baryum, Strontium und Calcium.

c) Entsteht bei der Vorprobe mit Gipswasser sofort eine weisse Trübung oder ein weisser Niederschlag, so ist Baryum zugegen. — Man arbeitet dann in der folgenden Weise: Man verreibt den Trockenrückstand R mit einigen ccm absolutem Alkohol, giesst diesen Auszug durch ein trockenes Filter und wiederholt dies 2 bis 3 mal mit neuen Mengen absolutem Alkohol, bis alles, etwa vorhandene Calciumnitrat gelöst sein dürfte. In der abfiltrierten alkoholischen Flüssigkeit weist man nach b) das Calcium nach.

Calcium. Den in Alkohol unlöslichen Rückstand, der aus den Nitraten von Baryum und Strontium bestehen kann, dampft man in einem Porzellanschälchen zweimal mit je 3 bis 4 ccm konzentrierter Salzsäure zur staubigen Trockne ein, zieht diesen Trockenrückstand, der nun aus Chloriden besteht, wiederholt mit einigen ccm absolutem Alkohol aus und giesst den Auszug jeweils durch ein trockenes Filter. Strontiumchlorid, nebst Spuren von $BaCl_2$, gehen in Lösung, während Baryumchlorid grösstenteils ungelöst bleibt. Man führe mit dem letzteren die Identitätsproben auf Baryum aus: Untersuche ein Teilchen in der farblosen Bunsenflamme (gelbgrüne Färbung, charakteristisches Spektrum), löse den Rest in Wasser und prüfe diese Lösung mit Kieselflussssäure ($BaSiF_6$, weiss) und mit Kaliumchromat (gelbes $BaCrO_4$) auf Baryum.

Baryum. Das alkoholische Filtrat, das Strontiumchlorid enthalten kann, dampft man zur Trockne ein — oder brennt den Alkohol ab — und untersucht den Rückstand in der farblosen Bunsenflamme: Karmoisinrote Färbung der Flamme zeigt dann Strontium an; eine Bestätigung des Befundes durch spektroskopische Untersuchung ist stets angezeigt. Man löse ferner eine Probe des Rückstands in wenig Wasser und führe mit der klaren Lösung die Strontiumprobe mit Kaliumchromat aus.

Sechste Gruppe.

(Uebersicht S. 89.)

Magnesium, Kalium, Natrium, Lithium (Ammonium).

Das Filtrat von dem mit Ammoniumcarbonat erzeugten, die Metalle der fünften Gruppe enthaltenden Niederschlag, kann ausser Ammoniumsalzen noch Magnesium und die Alkalimetalle enthalten. Eine Probe desselben wird zunächst auf einen Gehalt an Magnesium

¹⁾ Etwa eine halb gesättigte Lösung; eine ganz gesättigte Lösung von Kaliumsulfat hält viel Calcium zurück.

untersucht. Da noch Spuren von Metallen der fünften Gruppe in der Lösung sein können¹⁾ und diese Magnesium vortauschen könnten, so muss man eine Probe des Filtrats erst mit wenig Ammoniumoxalat einige Minuten stehen lassen; bleibt diese Probe vollkommen klar, so sind Metalle der fünften Gruppe nicht mehr in der Lösung vorhanden, und man kann dieselbe direkt für die Prüfung auf Magnesium benützen; **Magnesium.** andernfalls fällt man mit Ammoniumoxalat vollständig aus, giesst die Flüssigkeit nach einigem Stehen wiederholt durch ein Doppelfilterchen und versetzt nun das klare, von Baryum, Strontium und Calcium völlig freie Filtrat mit Ammoniak und Natriumphosphat. Sind mehr als Spuren von Magnesium vorhanden, so entsteht hierbei sofort ein weisser, krystallinischer Niederschlag von $[Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O]$. Aus sehr verdünnten Lösungen scheidet sich dieser N erst bei längerem Stehen ab. Umschütteln beschleunigt die Abscheidung des Magnesiumammoniumphosphats. Vgl. Fig. 5, S. 142.

A. Die Untersuchung auf Alkalimetalle bei Abwesenheit von Magnesium.

Hat man durch obige Probe Magnesium nicht nachweisen können, so dampft man den Rest des Filtrats vom »Ammoniumcarbonatniederschlag« in einer Porzellanschale zur Trockne ein, bringt den Rückstand in einen Platin- oder Porzellantiegel und glüht ihn über der einfachen Bunsenflamme so lange, bis keine Dämpfe aus dem Tiegel mehr aufsteigen. Ein Teilchen des Glührückstandes bringt man an einem vorher ausgeglühten Platindraht in die farblose Flamme; färbt sich diese violett, so ist Kalium zugegen und gleichzeitig ist die Abwesenheit von Natrium erwiesen. Färbt sich die Flamme andauernd gelb, so sind mehr als Spuren von Natrium vorhanden; man betrachtet dann die Flamme durch ein Kobaltglas: erscheint sie jetzt rot, so ist auch Kalium zugegen.

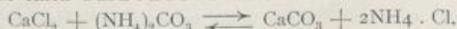
Den übrigen Teil des Glührückstandes löst man in möglichst wenig Wasser auf²⁾ (in 1—2 ccm), um eine konzentrierte Lösung der Alkalisalze zu erhalten, giesst die Lösung durch ein angefeuchtetes Filterchen, verteilt das Filtrat auf drei oder vier Uhrsälchen³⁾ oder kleinere Reagensgläschen und führt die folgenden Proben auf Kalium und Natrium aus.

Die Gegenwart des Kaliums ist erwiesen, wenn:

a. Platinichlorwasserstoffsäure ($PtCl_6H_2$) einen gelben, krystallinischen Niederschlag von $[PtCl_6]K_2$ erzeugt; es empfiehlt sich die mikroskopische Untersuchung der Krystalle. $[PtCl_6]K_2$ bildet

Kalium.

¹⁾ Weil die Reaktion zwischen den löslichen Salzen der alkalischen Erden und Ammoniumcarbonat einen unkehrbaren Prozess darstellt:



²⁾ Die meisten Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich.

³⁾ In diesem Falle kann man entstandene Niederschläge auch bequem mikroskopisch untersuchen; gerade beim Nachweise der Alkalimetalle empfiehlt sich stets die mikroskopische Untersuchung der erhaltenen Niederschläge.

kurze derbe Krystalle (Octaëder), während Natriumplatinchlorid in langen, spiessigen Nadeln krystallisiert. — Vgl. Fig. 6. S. 142.

3. Natriumkobaltinitrit, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{Na}_3$, einen gelben Niederschlag erzeugt. Ausserordentlich empfindliche Probe auf Kalium¹⁾.

7. beim Schütteln mit wenig Weinsäurelösung und einigen Tropfen Natriumacetatlösung ein weisser, krystallinischer Niederschlag von $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KH}$ entsteht (vgl. Fig. 7. S. 142).

Natrium. Zum Nachweis des Natriums versetzt man eine Probe des erhaltenen klaren Filtrats mit einem Tropfen Kalilauge²⁾ und einigen Tropfen Kaliumpyroantimoniatlösung ($\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$) und schüttelt gut durch; eine weisse, krystallinische (nicht flockige) Fällung von $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ zeigt Natrium an (vgl. Fig. 8. S. 144).

B. Die Untersuchung auf Alkalimetalle bei Gegenwart von Magnesium.

Man dampft das Filtrat vom »Ammoniumcarbonatniederschlag« in einer Porzellanschale zur Trockne ein, glüht den Rückstand zur Entfernung der Ammoniumsalze in einem Tiegel, kocht den Glührückstand, ohne ihn vorher zu lösen, mit überschüssigem Barytwasser aus und filtriert heiss ab. Aus dem Filtrate fällt man in der Siedehitze das in Lösung gegangene Baryum mit Ammoniumcarbonat vollständig aus, filtriert ab, dampft das hierbei erhaltene Filtrat, das nun frei von Baryum und Magnesium ist, zur Trockne ein, glüht und untersucht den Glührückstand nach den obigen Angaben auf Kalium und Natrium.

Die Untersuchung auf Alkalimetalle unter Berücksichtigung von Lithium.

Der nach dem obigen Verfahren erhaltene Glührückstand, der die Salze der Alkalimetalle enthalten kann, wird mit überschüssiger Baryumchloridlösung aufgeköcht und abfiltriert; hierdurch werden etwa vorhandene Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borsäure, Kohlensäure als Baryumsalze ausgefällt und die Alkalimetalle gleichzeitig in Chloride verwandelt; das Filtrat wird zur staubigen Trockne eingedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol gut durchrührt und durch ein mit Alkohol benetztes Filter gegossen. Die alkohol. Lösung, die wohl alles Lithium, aber auch noch geringe Mengen von Kalium- und Natriumchlorid enthalten kann, wird eingedampft, der trockene Rückstand mit einer Mischung aus gleichen Teilen Alkohol und Aether verrieben und wiederum durch ein trockenes Filter gegossen; der Rückstand, der beim Eindunsten dieser

¹⁾ Das »Kobaltreagens« ist nicht sehr lange haltbar; man überzeuge sich daher vor dem Anstellen des eigentlichen Versuchs, ob es noch brauchbar und empfindlich ist, indem man einen Tropfen ganz normaler Kaliumchloridlösung in 5 ccm Wasser bringt und das Reagens zufügt; es muss alsbald ein gelber Niederschlag entstehen.

²⁾ Die Lösung darf nicht sauer sein, weil sonst weisse, flockige Antimonsäure gefällt wird.

abfiltrierten Lösung bleibt, wird zunächst in die farblose Bunsenflamme gebracht; eine karminrote Färbung der Flamme zeigt dann Lithium an. Da aber schon Spuren von Natrium die rote Lithiumflamme verdecken, so ist eine spektroskopische Untersuchung des Rückstandes meist unumgänglich notwendig. Liegt ein erheblicherer Rückstand aus der Alkohol-Aetherlösung vor, so löse man ihn in wenig Wasser, versetze die eventuell filtrierte Lösung mit Natriumphosphat und koche auf: Lithium wird als weisses, krystallinisches Phosphat, Li_3PO_4 , gefällt. — Enthält der ursprüngliche Glührückstand neben den Alkalimetallen auch Magnesium, so fällt man ihn mit einer Mischung aus Baryumchlorid und Aetzbaryt, dieser im geringen Ueberschuss angewandt, in der Siedehitze aus, neutralisiert das Filtrat mit Salzsäure, dampft ein und zieht, zum Nachweis des Lithiums, den trockenen Rückstand nach den obigen Angaben mit absolutem Alkohol aus.

Lithium.

Der in absolutem Alkohol, sowie der in Aether-Alkoholgemisch unlösliche Anteil der Chloride muss auf Kalium und Natrium geprüft werden. Man löst ihn in Wasser, fällt aus der heissen Lösung mit Ammoniumcarbonat oder Schwefelsäure das in Lösung befindliche Baryum aus, dampft das Filtrat zur Trockne, glüht und untersucht den Rückstand auf Kalium und Natrium.

Kalium.
Natrium.

Die Untersuchung auf Ammoniumsalz.

Eine Probe der ursprünglichen Analysensubstanz wird in einem Reagensglase mit überschüssiger Natronlauge zum Sieden erhitzt; sind Ammoniumsalze zugegen, so wird Ammoniak frei, das an seinem Geruche, sowie mit Lackmus- oder Curcumapapier, die man den Dämpfen aussetzt, erkannt wird; ferner wird ein mit Mercuronitratlösung befeuchtetes Papier selbst durch Spuren von Ammoniak, schwarz, und ein »Kupfersulfatpapier« färbt sich unter diesen Umständen, wenn also die entweichenden Wasserdämpfe ammoniakhaltig sind, intensiv blau.

Die Aufsuchung der Anionen (negative Elemente).

Säuren.

Der Untersuchung auf Anionen geht stets diejenige auf Metalle (Kationen) voraus, weil man aus dem Vorhandensein gewisser Metalle, unter gleichzeitiger Berücksichtigung des Löslichkeitsverhaltens einer Analysesubstanz, von vornherein auf die Abwesenheit bestimmter Anionen schliessen kann. — Man überlege sich also, bevor man zur eigentlichen Untersuchung schreitet, welche Anionen, nach Massgabe der gefundenen Metalle und in Anbetracht der Löslichkeit der ursprünglichen Analysesubstanz, überhaupt vorhanden sein können.

Man prüft eine in Wasser leicht lösliche, neutral reagierende Lösung gebende Substanz, in der man Baryum oder Calcium gefunden hat, nicht auf Kohlensäure, schweflige Säure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Fluorwasserstoffsäure, Kieselsäure, Oxalsäure.

Eine silberhaltige, in verdünnter Salpetersäure leicht lösliche Substanz kann keine Halogenwasserstoffsäuren, keinen Cyan-, Ferro- und Ferricyanwasserstoff enthalten und enthält sehr wahrscheinlich auch keine Schwefelmetalle.

Calcium, Strontium oder Baryum enthaltende Substanzen, welche in der dritten Gruppe der Metalle durch Ammoniak (oder Schwefelammonium) nicht ausgefällt werden, müssen frei von Phosphorsäure und Oxalsäure sein.

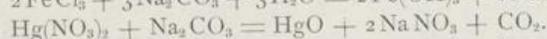
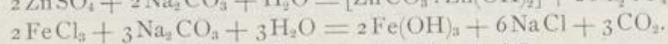
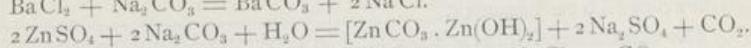
Hat man bei der Untersuchung einer Substanz auf Metalle Arsen und Chrom nicht aufgefunden, so unterbleibt selbstverständlich eine Prüfung der Analysesubstanz auf arsenige Säure, Arsensäure und Chromsäure.

Eine in kalter verdünnter Salzsäure leicht lösliche Substanz, in der man Eisen, Kupfer oder Zink nachgewiesen hat, muss frei von Ferrocyanwasserstoff und Ferricyanwasserstoff sein.

In vielen Fällen kann die **Lösung der ursprünglichen, zur Untersuchung vorliegenden Substanz in Wasser, in verdünnter Salpetersäure oder in Salzsäure** für die Reaktionen auf Anionen direkt verwendet werden.

Da aber viele Schwermetalle, besonders solche, die gefärbte Salze geben, manche Reaktionen der Anionen mehr oder weniger beeinträchtigen, so ist es häufig notwendig, dass vor der Prüfung auf Anionen

derartige störende Metalle erst ausgefällt werden. Dies geschieht meistens in der Weise, dass man die fein gepulverte ursprüngliche Substanz (2 bis 3 g) mit einem Ueberschuss von Sodalösung einige Minuten unter häufigem Umschütteln tüchtig auskocht, dann abfiltriert. In den meisten Fällen werden 10 bis 20 ccm Sodalösung ausreichen. Hierdurch werden die Schwermetalle, aber auch die alkalischen Erden und Erdmetalle, als Carbonate, basische Carbonate, Hydroxyde oder Oxyde gefällt, während in der abfiltrierten Flüssigkeit, die alkalisch reagieren muss¹⁾, die negativen Elemente der Analysesubstanz als Anionen von Alkalisalzen vorhanden sind:



Das so erhaltene Filtrat prüft man in einzelnen Proben, nicht nach einem schematischen Gange wie bei der Untersuchung auf Metalle, auf Anionen. Der Kürze wegen sei dieses Filtrat „Alkalisalzlösung“ genannt. In manchen Fällen ist es notwendig, die störenden Metalle aus einer Lösung mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium zu entfernen.

Vorprüfung auf Anionen. Drei Reagentien, nämlich Baryumchlorid, Bleiacetat und Silbernitrat, geben in neutraler oder saurer Lösung mit den Anionen der meisten in Betracht kommenden Säuren Niederschläge. Dieses Verhalten kann man zu einer Vorprüfung auf Anionen benützen. Zu diesem Zweck neutralisiert man einen Teil der Alkalisalzlösung genau mit verdünnter Salpetersäure und verwendet diese Lösung, auf drei Reagensgläser verteilt, für die angeführten Reaktionen. Entsteht hierbei mit dem einen oder anderen Reagens kein Niederschlag, so weiss man, dass eine ganze Reihe von Säuren nicht vorhanden sein kann. Die in diesem Leitfaden aufgenommenen Säuren werden durch Baryumchlorid, Bleiacetat und Silbernitrat, wie folgt, ausgefällt:

I. Durch Baryumchlorid.

Schwefelsäure weiss, in Salzsäure unlöslich.

Phosphorsäure, schweflige Säure, Borsäure, arsenige

Säure, Arsensäure, Oxalsäure, sämtliche weiss, in Salzsäure lösl.

Chromsäure gelb, in Salzsäure löslich.

II. Durch neutrales Bleiacetat.

Schwefelsäure weiss, unlöslich in verdünnter Salpetersäure.

Schweflige Säure, Borsäure, arsenige Säure, Arsensäure,

Cyanwasserstoff, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, sämtliche weiss, in verdünnter Salpetersäure löslich.

Chromsäure gelb, unlöslich in verdünnter Salpetersäure.

¹⁾ Dadurch ist bewiesen, dass Alkalicarbonat im Ueberschuss vorhanden ist.

Chlorwasserstoff weiss, krystallinisch, löslich in heissem Wasser.
Bromwasserstoff weiss, krystallinisch, löslich in heissem Wasser.
Jodwasserstoff gelb, krystallinisch, löslich in heissem Wasser.
Benzoësäure, Salicylsäure, weiss, flockig, löslich in überschüssigem Bleiacetat und in Essigsäure.

III. Durch Silbernitrat.

Schweflige Säure, Borsäure, Oxalsäure: weiss.
Phosphorsäure gelb,
Arsenige Säure gelblich,
Arsensäure rotbraun,
Chromsäure braunrot.

Die sämtlichen Niederschläge sind in verdünnter Salpetersäure löslich.
Ferner:

Chlorwasserstoff weiss,	in Ammoniak leicht löslich,
Bromwasserstoff weisslich,	» » schwer »
Jodwasserstoff gelb,	» » unlöslich,
Cyanwasserstoff weiss,	» » leicht löslich.
Ferrocyanwasserstoff weiss,	» » unlöslich,
Ferricyanwasserstoff orangerot,	» » leicht löslich,
Schwefelwasserstoff schwarz,	» » unlöslich.

Die sämtlichen Niederschläge sind in verdünnter Salpetersäure unlöslich.

Durch diese drei Reagentien werden nicht gefällt: Chlorsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Milchsäure.

Spezielle Reaktionen der Anionen¹⁾.

A. Anorganische Säuren.

Kohlensäure, (S. 169)¹⁾. Man übergiesse in einem Reagensglas eine Probe der CO_3 -ursprünglichen Analysesubstanz mit verdünnter Schwefelsäure und erhitze allmählich zum Sieden; entweicht unter Aufbrausen ein farbloses Gas, das Barytwasser trübt, so ist Kohlensäure nachgewiesen. Konzentrierte Schwefelsäure darf hierbei nicht genommen werden, weil sie nicht nur aus Carbonaten, sondern beim Erwärmen auch aus Oxalsäure und Oxalaten Kohlendioxyd frei macht.

Schwefelsäure, (S. 156). a. Die Vorprüfung mit Soda auf der Kohle vor dem SO_4 -Lötrohr ergibt die Heparprobe.

b. Man säure die Alkalisalzlösung mit verdünnter Salzsäure an, füge Chlorbaryum hinzu und koche auf; entsteht ein weisser, in verdünnter Salzsäure unlöslicher Niederschlag, so ist Schwefelsäure zugegen. In vielen Fällen kann man für diese Probe auch die salzsaure Lösung der ursprünglichen Substanz verwenden.

Ansäuern der Alkalisalzlösung. Beim Uebersättigen der

¹⁾ Unter diesem Abschnitt sind nur diejenigen Reaktionen aufgenommen, welche bei der Aufsuchung der Anionen als Identitätsreaktionen vorzugsweise in Betracht kommen; die Klammerausdrücke geben die Seiten des Buches an, auf welchen diese sowie andere Reaktionen ausführlicher behandelt sind.

Alkalisalzlösung mit Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure kann es vorkommen, dass ein weisser, orangeroter oder gelber Niederschlag entsteht; dies ist immer der Fall, wenn Thiosulfat oder Polysulfid (Schwefel), Sulfantimoniat (Sb_2S_5) oder Sulfarseniat (As_2S_5) in der Lösung vorhanden ist. Aus konzentrierteren Alkalisalzlösungen können beim Ansäuern auch Borsäure, Benzoësäure, Salicylsäure, Molybdänsäure, löslich im Ueberschuss der Säure, sowie Wolframsäure gefällt werden. — In all diesen Fällen filtriert man den entstandenen Niederschlag durch ein Doppelfilterchen ab und untersucht das klare Filtrat auf Säuren.

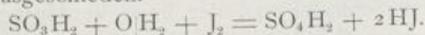
Schwefelsäure neben Chromsäure. Viel Alkalichromat, erkennbar an seiner intensivgelben Farbe, beeinträchtigt obigen Nachweis der Schwefelsäure mehr oder weniger, indem mit Baryumchlorid ein gelber, in verdünnter Salzsäure unlöslicher Niederschlag (BaSO_4 , BaCrO_4) entsteht. In einem solchen Falle reduziert man erst die Chromsäure durch Erhitzen der Alkalisalzlösung mit überschüssiger Salzsäure und einigen Tropfen Weingeist, fällt dann mit Natriumcarbonat in der Siedehitze das gebildete Chromoxydsalz aus und weist in dem nun farblosen, mit Salzsäure wieder angesäuerten Filtrat mit Baryumchlorid die Schwefelsäure nach. Ebenso verfährt man, wenn man SO_4^{2-} neben Uebermangansäure nachzuweisen hat; wenn z. B. Kaliumpermanganat auf einen Gehalt an Kaliumsulfat geprüft werden soll.

Schwefelsäure neben Kieselfluorwasserstoffsäure. Baryumsulfat kann unter Umständen mit Kieselfluorbaryum, SiF_6Ba , verwechselt werden, das ebenfalls in verdünnter Salzsäure fast unlöslich ist. Will man kieselfluorhaltige Substanzen auf einen Gehalt an Sulfat untersuchen, so muss man den in salzsaurer Lösung mit Baryumchlorid erhaltenen Niederschlag auswaschen und mit Soda auf der Kohle erhitzen; gibt dann diese Schmelze die Heparprobe, so enthält der fragliche Niederschlag Baryumsulfat.

Schweflige Säure, (S. 157). a. Vorprüfung auf der Kohle mit Soda: Heparprobe.

SO_3^{2-} -
ion. b. Man versetze die fein zerriebene, ursprüngliche Analysesubstanz mit verdünnter Schwefelsäure und erwärme gelinde; ist ein Sulfit zugegen, so wird Schwefeldioxyd frei, das an seinem stechenden Geruche erkannt wird.

c. Man versetze die mit kalter Salzsäure angesäuerte Alkalisalzlösung mit überschüssigem Baryumchlorid; entsteht ein Niederschlag, so wird er durch ein Doppelfilter abfiltriert — ein wiederholtes Zurückgiessen des Filtrats ist meistens notwendig — und das klare Filtrat tropfenweise mit Jodlösung versetzt; enthält dieses schweflige Säure, so wird jeder einfallende Tropfen Jodlösung entfärbt und gleichzeitig Baryumsulfat ausgeschieden.



d. Man entwickle aus Zink und verdünnter Salzsäure Wasserstoff, untersuche diesen mit »Bleipapier«¹⁾, ob er frei von Schwefelwasserstoff ist,

¹⁾ »Bleipapier« ist ein Stückchen Filtrierpapier, das mit Bleiacetatlösung befeuchtet ist.

und füge, falls dies zutrifft, den mit kalter verdünnter Salzsäure¹⁾ bereiteten Auszug der Analysensubstanz zu; entweicht jetzt Schwefelwasserstoff (Probe mit Bleipapier), so ist schweflige Säure vorhanden, die Abwesenheit von Thiosulfaten und Schwefelmetallen (Polysulfiden) vorausgesetzt.

e. Man erhitze die salzsaure Lösung der Substanz oder die angesäuerte Alkalisalzlösung mit einigen Tropfen Zinnchlorürlösung: gelber Niederschlag (SnS_2) zeigt dann SO_3 an.

f. Man versetze einige ccm Zinksulfatlösung mit wenig Nitroprussidnatrium und füge die genau neutralisierte Alkalisalzlösung zu: Roter Niederschlag oder, bei Spuren von SO_3 , Rotfärbung der Lösung. Zusatz einiger Tropfen Ferrocyankaliumlösung erhöht die Empfindlichkeit der Probe. — Thiosulfat gibt diese Probe nicht, beeinträchtigt aber ihre Empfindlichkeit.

Thioschwefelsäure, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (S. 158). a. Vorprüfung auf der Kohle mit Soda: S_2O_3 -Heparprobe.

b. Man säuert die Alkalisalzlösung mit verdünnter Salzsäure an; enthält sie ein Thiosulfat, so trübt sie sich alsbald weiss und nach einiger Zeit wird gelber Schwefel ausgeschieden; Erwärmen beschleunigt den Verlauf der Reaktion; hierbei tritt auch der Geruch vom gleichzeitig gebildeten Schwefeldioxyd auf. — Polysulfide scheiden beim Ansäuern ebenfalls Schwefel aus, aber unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff.

c. Man neutralisiert die Alkalisalzlösung mit verdünnter Salpetersäure und fügt überschüssiges Silbernitrat hinzu; enthält die Lösung Thiosulfat, so entsteht ein weisser Niederschlag, der sich fast augenblicklich gelb, braun und zuletzt schwarz färbt: Bildung von Schwefelsilber. Man verwende einen Ueberschuss von Silbernitrat, da überschüssiges Alkalithiosulfat auf erst entstandenes Silberthiosulfat lösend wirkt.

Schwefelwasserstoff, (S. 159). a. Vorprüfung mit Soda auf der Kohle: S^{2-} -ion Heparprobe.

b. Freier Schwefelwasserstoff wird an seinem Geruch und an der Schwärzung von »Bleipapier« erkannt.

Schwefelmetalle. Man erhitzt eine Probe der Analysensubstanz mit mässig verdünnter Salzsäure (1 + 1) und untersucht die sich entwickelnden Dämpfe mit Bleipapier. Fast alle Schwefelmetalle entwickeln hierbei Schwefelwasserstoff; ausgenommen sind HgS , As_2S_3 , As_2S_5 . Will man deren Schwefelgehalt nachweisen, so zersetzt man sie mit wenig kalter rauchender Salpetersäure, oder HgS mit kaltem Königswasser. Nach dem Verdünnen mit Wasser schüttelt man mit Schwefelkohlenstoff den ausgeschiedenen Schwefel aus, der beim Verdunsten des Lösungsmittels in Krystallen zurückbleibt. — Man überzeuge sich aber auch durch einen Kontrollversuch, ob die Analysensubstanz nicht Schwefel

¹⁾ Alle in Wasser unlöslichen Sulfite sind in Salzsäure löslich.

als solchen enthält, indem man dieselbe direkt mit Schwefelkohlenstoff auszieht und diesen Auszug eindunsten lässt.

c. Man versetze die Alkalisalzlösung mit Kalilauge und wenig frisch bereiteter Nitroprussidnatriumlösung: Purpurrote Färbung, falls ein Schwefelmetall vorliegt. Auch die Lösungen der Sulfosalze (Na_3SbS_4 , Na_3AsS_4) geben diese Probe.

d. Man füge zur Alkalisalzlösung Silbernitrat und säure mit verdünnter Salpetersäure an: Schwarzes Schwefelsilber, unlöslich in Ammoniak. — Auch Thiosulfat liefert unter den gleichen Bedingungen schliesslich Schwefelsilber.

Schwefelmetalle (Polysulfide), Thiosulfate und Sulfite
neben einander.

Man fällt die Alkalisalzlösung mit Zinkchlorid oder Zinknitrat vollständig aus und filtriert ab. Ein sich bildender Niederschlag wird auf einen Gehalt an Schwefelzink untersucht, indem er abfiltriert, ausgewaschen und mit Salzsäure erwärmt wird: Probe auf Schwefelwasserstoff mit Bleipapier. — Das Filtrat von diesem Niederschlag wird mit überschüssigem Strontiumnitrat versetzt; entsteht ein Niederschlag, so wird er nach einigem Stehen durch ein Doppelfilter abfiltriert; das hierbei erhaltene Filtrat enthält dann Strontiumthiosulfat, wenn es auf Zusatz von Salzsäure Schwefel ausscheidet, während der entstandene Niederschlag aus Strontiumsulfid und Strontiumsulfat bestehen kann; er wird mit kaltem Wasser ausgewaschen und, zur Prüfung auf einen Gehalt an schwefligsaurem Salz, auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure wiederholt übergossen; tritt hierbei der Geruch nach Schwefeldioxyd auf und wird Jodlösung vom klaren Filtrat, unter gleichzeitiger Ausscheidung eines weissen Niederschlags (SrSO_4), entfärbt, so ist schweflige Säure nachgewiesen.

Chromsäure, (S. 120). Auf Chromsäure wird selbstverständlich nur dann geprüft, wenn bereits Chrom nachgewiesen und die Alkalisalzlösung gelb gefärbt ist.

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ion: a. Man säuert dann die gelbe Lösung mit Essigsäure an und weist die Chromsäure mit Bleiacetat (gelbes PbCrO_4) und mit Baryumchlorid (gelbes BaCrO_4) nach.

b. Man führt die Wasserstoffsperoxydprobe aus, indem man die Alkalisalzlösung erst mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion, dann mit wenig Wasserstoffsperoxyd versetzt und schliesslich mit Aether ausschüttelt; dieser färbt sich intensiv blau, wenn Chromsäure vorhanden ist.

Arsenige Säure, (S. 103), $\text{As}(\text{OH})_3$ und **metarsenige Säure**, $\text{AsO} \cdot \text{OH}$, sind nur AsO_3^{3-} -ion. in Salzen bekannt. Auch auf diese Säuren wird selbstverständlich nur dann geprüft, wenn bereits Arsen nachgewiesen ist.

a. Man leitet in die mit Salzsäure angesäuerte Alkalisalzlösung in der Kälte Schwefelwasserstoff ein; scheidet sich ein gelber, flockiger Niederschlag aus, so ist wahrscheinlich arsenige Säure vorhanden.

Der erhaltene Niederschlag darf aber nur dann als Schwefelarsen, As_2S_3 , angesprochen werden, wenn er, nach dem Abfiltrieren und Auswaschen, beim Eindampfen mit rauchender Salpetersäure einen Rückstand liefert, der mit Magnesiamischung die Probe der Arsensäure gibt.

b. Man versetzt die Alkalisalzlösung erst mit Kalilauge, dann mit einigen Tropfen verdünnter Kupfersulfatlösung; bei Gegenwart von arseniger Säure entsteht eine tiefblau gefärbte Lösung, aus der sich beim Kochen rotes Kupferoxydul abscheidet.

c. Man säuert die Alkalisalzlösung erst mit Salzsäure schwach an, fügt Natriumbicarbonat, dann tropfenweise Jodlösung hinzu; unter Entfärbung der letzteren entsteht aus arseniger Säure Arsensäure, die schliesslich mit Magnesiamischung nachgewiesen wird (s. Arsensäure).

Selbstverständlich ist die Entfärbung der Jodlösung nicht beweisend für das Vorhandensein von arseniger Säure, da ja auch schweflige Säure und Antimonoxydverbindungen, wie Brechweinstein, ebenfalls mit Jod in Reaktion treten und dasselbe entfärben.

Arsensäure, AsO_4H_3 (S. 105). a. Man säuert die Alkalisalzlösung mit Salzsäure an, fügt erst überschüssiges Ammoniak, dann einige Tropfen klare Magnesiamischung zu; Arsensäure wird als $[AsO_4Mg(NH_4) \cdot 6H_2O]$ weiss, kristallinisch gefällt. — Da sich Phosphorsäure bei dieser Probe ganz ähnlich verhält, so muss der erhaltene Niederschlag genauer untersucht werden; er wird abfiltriert, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen, dann auf dem Filter mit Silbernitratlösung übergossen; ist der N. arseniathaltig, so färbt er sich jetzt infolge der Bildung von Silberarseniat, Ag_3AsO_3 , rotbraun; besteht er aber aus Magnesiumammoniumphosphat, so färbt er sich durch entstandenes Silberphosphat gelb. — Man kann auch den fraglichen, mit Magnesiamischung erhaltenen N. in wenig verdünnter Salpetersäure lösen und eine mit wenig Ammoniak versetzte Silbernitratlösung darüber schichten; eine rotbraune Zone zeigt dann Arsensäure an.

b. Man leitet in die mit Salzsäure angesäuerte Alkalisalzlösung zunächst in der Kälte Schwefelwasserstoff ein; Arsensäure bewirkt hierbei nur eine milchigweisse Trübung (Schwefel) und erst bei längerem Einleiten von H_2S in die heisse Lösung wird gelbes Schwefelarsen gefällt.

Phosphorsäure, PO_4H_3 (S. 165). a. Man zieht die ursprüngliche Substanz mit PO_4^{3-} -heisser verdünnter Salpetersäure aus, filtriert, falls es nötig ist, und versetzt das Filtrat mit viel Ammoniummolybdatlösung; ist Phosphorsäure zugegen, so entsteht allmählich ein gelber, pulveriger Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammonium $[PO_4(MoO_3)_{12}(NH_4)_3 \cdot xH_2O]$. Erwärmen auf etwa 40° beschleunigt die Reaktion. — Grössere Mengen von freier Salzsäure und von Chloriden beeinträchtigen ihre Empfindlichkeit. — Schwefelwasserstoff muss vor dem Anstellen der Probe weggekocht

¹⁾ Wässrige Lösungen der Alkaliphosphate enthalten vorzugsweise $PO_4H_2^-$ - und PO_4H^- -anionen.

Jodwa
J'-ion.
Br'-
ion.

werden. — Man kann für diese Probe auch die mit Salpetersäure angesäuerte Alkalisalzlösung verwenden, findet dann freilich die an Ca, Sr, Ba und Mg gebundene Phosphorsäure nicht, da die Phosphate dieser Metalle durch kochende Sodalösung nur in Spuren zersetzt werden¹⁾.

b. Man säuert die Alkalisalzlösung mit Salzsäure an, verjagt durch Aufkochen die Kohlensäure, fügt erst Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion, dann klare Magnesiamischung zu; Phosphorsäure wird als weisses, krystallinisches Magnesiumammoniumphosphat $[\text{PO}_4\text{Mg}(\text{NH}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ gefällt. Um eine Verwechslung mit der analogen Arsensäureverbindung (s. oben) auszuschliessen, filtriert man den erhaltenen N. ab, spült ihn gut mit kaltem Wasser aus und giesst Silbernitratlösung darüber; ein phosphathaltiger Niederschlag färbt sich hierbei infolge der Bildung von Silberphosphat, Ag_3PO_4 , intensiv gelb.

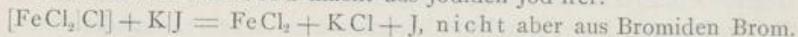
c. Man säuert die Alkalisalzlösung mit Essigsäure an und fügt Uranylacetat zu; ein gelblichweisser, flockiger Niederschlag ($\text{PO}_4\text{UO}_2\text{H}$) zeigt Phosphorsäure an.

Phosphorsäure neben Arsensäure. Arsensäure verhält sich gegen Magnesiamischung und Uranylacetat ganz so wie Phosphorsäure, gegen Ammoniummolybdat insofern etwas anders, als sie in der Kälte, selbst bei längerem Stehen, einen gelben Niederschlag nicht liefert, wohl aber scheidet sich ein solcher beim Kochen aus. — Will man daher neben Arsensäure mit aller Schärfe auf Phosphorsäure prüfen, so fällt man aus der heissen Lösung der Analysesubstanz in verdünnter Salpetersäure erst alle Arsensäure mit Schwefelwasserstoff aus, kocht aus dem Filtrate vom Schwefelarsen den H_2S weg und prüft dann mit Ammoniummolybdat und mit Magnesiamischung auf Phosphorsäure.

Jodwasserstoff, Bromwasserstoff. (S. 149). Man säuert die Alkalisalzlösung mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure an oder neutralisiert sie, fügt erst einige ccm Chloroform oder Schwefelkohlenstoff zu, dann tropfenweise starkes Chlorwasser und schüttelt jedesmal gut durch; ist ein Jodid in der Lösung, so wird zunächst Jod frei, das vom Chloroform oder Schwefelkohlenstoff mit violetter Farbe gelöst wird; auf weiteren Zusatz von Chlorwasser tritt Entfärbung ein, indem das ausgeschiedene Jod zu Jodsäure oxydiert wird. Ist gleichzeitig ein Bromid vorhanden, so macht das Chlorwasser, falls es im Ueberschusse ist, aus diesem Brom frei, das vom Chloroform oder Schwefelkohlenstoff mit gelber oder brauner Farbe gelöst wird. — Handelt es sich um den Nachweis von Spuren von Jodid, so versetzt man die betreffende Lösung mit einigen Tropfen Natriumnitritlösung, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt mit wenig Chloroform

¹⁾ Die so gebundene Phosphorsäure entzieht sich der Untersuchung nicht, da sie ja schon in dem mit Ammoniak oder Schwefelammonium sich bildenden Niederschlage (dritte Gruppe der Metalle) aufgefunden wird.

aus. Auf diese Weise lassen sich noch 0.0001 g Jod sicher nachweisen.
— Auch Eisenchlorid macht aus Jodiden Jod frei:



Brom- und Jodwasserstoff neben schwefliger Säure.

Versetzt man die Lösung eines Jodids oder Bromids, welche gleichzeitig schwefligsaures Salz enthält, mit Chlorwasser, so wird das letztere zunächst zur Oxydation des Sulfits verbraucht; erst wenn dieses vollständig zu Sulfat oxydiert ist, tritt das überschüssige Chlorwasser mit dem Jodid oder Bromid in Reaktion. — Zur Entfernung des schwefligsauren Salzes fällt man die Alkalisalzlösung mit Baryumchlorid vollständig aus und prüft das Filtrat mit Chlorwasser und Chloroform auf J'- und Br'-ion.

Brom- und Jodwasserstoff neben Ferrocyanwasserstoff. Auch Ferrocyanide verbrauchen zunächst Chlor, indem nach Gleichung $[\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_3 \cdot \text{K}] + \text{Cl} = \text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_3 + \text{KCl}$ Ferricyanide entstehen. — Um vorhandenes Ferrocyanid zu beseitigen, fällt man die Alkalisalzlösung mit Zinksulfat aus und untersucht das Filtrat mit Chlorwasser und Chloroform auf einen Gehalt an Br'- und J'-ion.

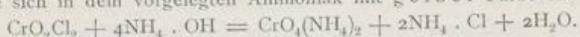
Chlorwasserstoff, (S. 147). Nachweis bei Abwesenheit von Brom-, Cl'-ion, Jod-, Schwefel-, Cyan-, Ferrocyan-, Ferricyan-Wasserstoff. Man säuert die Alkalisalzlösung mit verdünnter Salpetersäure an (Probe mit Lackmuspapier), fügt Silbernitrat zu und kocht auf; entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag, der in Ammoniak leicht löslich ist, so ist Chlorwasserstoff vorhanden — die Abwesenheit von Cyanwasserstoff vorausgesetzt.

Chlorwasserstoff neben Jodwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Thioschwefelsäure. Man fällt die mit verdünnter Salpetersäure angesäuerte Alkalisalzlösung **vollständig** mit Silbernitrat aus, filtriert ab, wäscht den Niederschlag der Silbersalze mit Wasser aus, schüttelt ihn mit Ammoniak tüchtig durch, filtriert wiederum ab und säuert das ammoniakalische Filtrat mit verdünnter Salpetersäure an; fällt jetzt weisses Chlorsilber aus, so ist Chlorwasserstoff zugegen. — Jodsilber oder Schwefelsilber, die in kaltem Ammoniak unlöslich sind, finden sich auf dem Filter vor. — Man muss darauf achten, dass die Fällung mit Silbernitrat eine vollständige ist, denn das Ag'-ion reagiert erst mit J'- und S"-ion und zuletzt mit Cl'-ion; fügt man also zu wenig Silbernitrat zu, so kann alles Cl' in der Lösung bleiben.

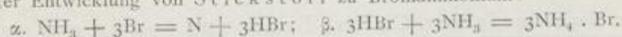
Chlorwasserstoff neben Bromwasserstoff. Erste Methode. Man fällt die mit verdünnter Salpetersäure angesäuerte Alkalisalzlösung **vollständig** mit Silbernitrat aus, spült den abfiltrierten Niederschlag so lange mit Wasser aus, bis das Waschwasser durch ver-

dünnte Salzsäure nicht mehr getrübt wird, schüttelt ihn hierauf mit gesättigter Ammoniumcarbonatlösung tüchtig durch und filtriert wiederum ab. Silberchlorid nebst Spuren von Silberbromid gehen hierbei in Lösung. Entsteht dann im klaren Filtrat auf Zusatz von Bromkalium ein gelblichweisser Niederschlag von Silberbromid, so ist Chlorwasserstoff nachgewiesen. Das in Ammoniumcarbonatlösung gelöste Silberchlorid setzt sich mit dem zugefügten Bromkalium nach $\text{AgCl} + \text{KBr} = \text{AgBr} + \text{KCl}$ um; das entstandene Silberbromid muss sich hierbei ausscheiden, da es in Ammoniumcarbonatlösung so gut wie unlöslich ist.

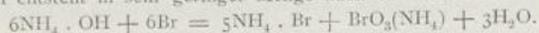
Zweite Methode. Will man mit aller Schärfe Spuren von Chlorid neben viel Bromid nachweisen, so verfähre man in der folgenden Weise: Man fälle eine grössere Menge der in Frage kommenden salpetersauren Lösung mit Silbernitrat vollständig aus, wasche den abfiltrierten Niederschlag aus, extrahiere ihn mit Ammoniak, filtriere wiederum ab und versetze dieses Filtrat unter Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure bis zur sauren Reaktion. Der hierbei sich bildende Niederschlag enthält alles Chlorsilber von der ersten Fällung und verhältnismässig nur wenig Bromsilber. Man schmelze den abfiltrierten und getrockneten »Silberniederschlag« in einem Porzellantiegel mit der drei- bis vierfachen Menge Soda zusammen, koche die Schmelze mit Wasser aus, dampfe die filtrierte Lösung zur Trockne ein und zerreihe den völlig trockenen Rückstand mit der mehrfachen Menge festen Kaliumdichromats. Dieses Pulvergemisch wird schliesslich in einem trockenen Reagensglas mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, und die sich hierbei entwickelnden Dämpfe werden in ein weiteres Reagensglas eingeleitet, das verdünnte Ammoniakflüssigkeit enthält. Bei Gegenwart eines Chlorids entweichen hierbei rote oder braungelbe Dämpfe von Chromylchlorid, CrO_2Cl_2 , die sich in dem vorgelegten Ammoniak mit gelber Farbe lösen.



Ein Bromid liefert unter denselben Bedingungen freies Brom, also ähnlich gefärbte Dämpfe, die sich aber ohne Färbung in Ammoniak auflösen, und zwar unter Entwicklung von Stickstoff zu Bromammonium:



Nebenbei entsteht in sehr geringer Menge auch bromsaures Ammonium.



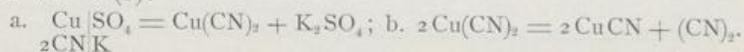
Chlorwasserstoff neben Cyanwasserstoff, Ferro- und Ferricyanwasserstoff.

Erste Methode. Man fällt die mit Salpetersäure angesäuerte Alkalisalzlösung vollständig mit Silbernitrat aus, filtriert ab, spült den N. mit Wasser aus, trocknet und glüht ihn im Porzellantiegel einige Minuten¹⁾ über der einfachen Bunsenflamme; AgCN , $\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ und $\text{Ag}_5\text{Fe}(\text{CN})_6$ werden hierbei zersetzt, Chlorsilber, sowie Brom- und Jodsilber aber nicht oder höchstens nur in Spuren. Man bringt dann die 3- bis 4fache Menge Soda in den Tiegel und erhitzt weiter, eventuell

¹⁾ Glüht man 1 g Cyansilber 5 Minuten über der einfachen Bunsenflamme, so wird es bis auf Spuren von Paracyansilber zersetzt; der Glührückstand besteht aus nahezu reinem Silber.

über dem Gebläse, bis die Masse zusammengeschmolzen ist, zieht die erkaltete Schmelze mit heissem Wasser aus, filtriert und untersucht das Filtrat auf Jod-, Brom- und Chlorwasserstoff: Eine Probe desselben wird angesäuert und mit Chlorwasser und Chloroform auf J'- und Br'-ion geprüft, während der Rest des Filtrats zum Nachweis von Cl'-ion dient.

Zweite Methode. Man versetzt die Alkalisalzlösung mit einem Ueberschuss von Kupfersulfat und kocht unter dem Abzug! 5 bis 10 Minuten, d. h. so lange, bis die Entwicklung von Cyangas beendigt und sich der Niederschlag von Kupfercyanür, CNCu , dem Ferro- und Ferricyankupfer beigemischt sein können, abgesetzt hat; die über dem N. stehende Flüssigkeit muss blau gefärbt sein, andernfalls muss noch Kupfersulfat zugesetzt und wiederum gekocht werden. Schliesslich wird die erkaltete Flüssigkeit abfiltriert, das Filtrat mit verdünnter Salpetersäure stark angesäuert, aufgeköcht und mit Silbernitrat versetzt. Entsteht hierbei ein weisser, flockiger Niederschlag, so ist Chlorwasserstoff nachgewiesen; erhält man nur eine weisse Trübung, so handelt es sich meist um eine unwesentliche Verunreinigung, etwa der Reagentien, wie des Kupfersulfats¹⁾, durch Chlorid. Bei diesem Verfahren wird das CN'-ion zunächst als gelbbraunes Cupriccyanid gefällt (a), das beim Kochen in weisses, nahezu unlösliches Cuprocyanid und Cyangas zerfällt (b):



Liegen Ferro- oder Ferricyanide, nicht aber einfache Cyanmetalle, vor, so kann man die Alkalisalzlösung mit Zinksulfat im Ueberschuss ausfällen, den N. durch ein Doppelfilterchen abfiltrieren und das klare Filtrat zum Nachweis von Cl'-, Br'- und J'-ion verwenden.

Der Nachweis von Chlor, Brom und Jod in ein und derselben Probe empfiehlt sich immer dann, wenn nur wenig Analysesubstanz vorliegt. Die mit verdünnter Salpetersäure angesäuerte Lösung der Substanz oder deren Alkalisalzlösung fällt man mit Silbernitrat im Ueberschuss aus, filtriert ab, spült den N. mit Wasser so lange aus, bis das Waschwasser mit Salzsäure keinen Niederschlag mehr gibt, schüttelt ihn alsdann mit Ammoniumcarbonatlösung tüchtig durch und filtriert wiederum ab; das Filtrat prüft man mit Bromkalium auf Cl'-ion (s. o.) und den in Ammoniumcarbonat unlöslichen Teil des Silberniederschlags schüttelt man mit einem Stückchen Zink oder wenig Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure und untersucht das hierbei erhaltene Filtrat mit Chlorwasser und Chloroform auf einen Gehalt an J' und Br'.

Fluorwasserstoff, (S. 151). a. Man erhitzt ein Gemisch der trockenen Analysesubstanz und Sand in einem trockenen Reagensglase mit einigen ccm kon-

¹⁾ Das käufliche Kupfersulfat ist fast immer chlorhaltig.

zentrierter Schwefelsäure und hält in das Reagensglas einen Glasstab, an dem sich ein Wassertropfen befindet, so herein, dass die sich entwickelnden Dämpfe mit dem letzteren in Berührung kommen; oder man lässt die Dämpfe in ein weiteres, angefeuchtetes Reagensglas übertreten; ist die Substanz fluorhaltig, so erstarrt der Wassertropfen zu einer Gallerte oder trübt sich, bzw. bedeckt sich das vorgelegte Reagensglas an den angefeuchteten Stellen mit einer weissen Schicht von Kieselsäurehydrat $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

b. Man übergiesst in einem Platintiegel die fein zerriebene ursprüngliche Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure und bedeckt diesen mit einer Urchale, die mit einer Wachsschicht so überzogen ist, dass einige Stellen derselben blossgelegt sind; der so vorbereitete Tiegel bleibt einige Zeit kalt stehen oder wird ganz gelinde erwärmt. Enthält die Substanz Fluor, so sind nach Wegnahme des Wachses die blossgelegt gewesenen Stellen angeätzt.

Chlorsäure, HClO_3 (S. 153). a. Man erhitzt die Alkalisalzlösung mit überschüssiger Salzsäure; ist sie chlorathaltig, so wird Chlor frei, das an der Farbe, an seinem Geruch und beim Einleiten in Jodkaliumlösung erkannt wird. Selbstverständlich beweist der positive Ausfall dieser Probe nur dann das Vorhandensein von Chlorsäure, wenn andere Substanzen, die wie Chromsäure mit Salzsäure ebenfalls Chlor entwickeln, nicht vorhanden sind.

b. Liegt eine ungefärbte oder nur wenig gefärbte Analysesubstanz vor, so übergiesst man in einem Porzellanschälchen eine fein zerriebene Probe derselben mit wenig konzentrierter Schwefelsäure; die Säure färbt sich bei Gegenwart eines chlorsauren Salzes, infolge der Bildung von Chlordioxyd (ClO_2), gelb bis orangerot; gleichzeitig entweichen gelbliche, chlorähnlich riechende Dämpfe. Erwärmen ist nicht zulässig! da Chlordioxyd schon bei 60° heftig explodiert. Diese Probe gibt keinen sicheren Aufschluss, wenn Chromate, Jodide oder Bromide zugegen sind, weil diese ebenfalls die Schwefelsäure färben: Bildung von Chromsulfat, Ausscheidung von Jod, bzw. Brom.

c. Man säuert die Alkalisalzlösung mit verdünnter Schwefelsäure an, fügt erst einige Tropfen schweflige Säure, dann tropfenweise Indigolösung zu; die letztere wird sofort entfärbt, wenn die Substanz Chlorsäure enthält. — Empfindliche, aber nicht charakteristische Probe.

Chlorsäure neben Chromsäure, Jodwasserstoff und Bromwasserstoff, sowie neben anderen Säuren.

Man fällt die mit Salpetersäure neutralisierte Alkalisalzlösung mit überschüssigem Silbernitrat vollständig aus, filtriert ab, säuert das Filtrat mit verdünnter Salpetersäure stark an und fügt tropfenweise schweflige Säure zu; entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag (AgCl), der auch beim Aufkochen in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist, so ist Chlorsäure nachgewiesen.

Die schweflige Säure reduziert hierbei das Silberchlorat zu Silberchlorid:



Da schwefligsaures Silber (Ag_2SO_3) in kalter verdünnter Salpetersäure ziemlich schwer löslich ist, muss schliesslich zum Sieden erhitzt werden, um eine Verwechslung desselben mit Chlorsilber auszuschliessen.

Borsäure, H_3BO_3 . a. Freie Borsäure färbt die farblose Bunsenflamme BO_3^{3-} -grün. Liegt ein borsaures Salz vor, so bringt man eine Probe der Analysensubstanz in das Ohr eines Platindrahts, fügt ein Tröpfchen konzentrierte Schwefelsäure zu und erhitzt im äussersten Rande der Bunsenflamme; häufig kommt hierbei die charakteristische Grünfärbung der Borsäureflamme zum Vorschein. In borhaltigen Mineralien (Silikaten) kann man in der Regel auf diese Weise Borsäure nicht erkennen, wohl aber, wenn man das Gemisch des sehr fein gepulverten Minerals mit etwa 4 T. Kaliumbisulfat und 1 T. Flussspath, mit Wasser befeuchtet, an einem Platindraht in die Flamme bringt; das hierbei entstehende Borfluorid (BF_3) färbt die Flamme grün.

b. Man rührt in einer Porzellanschale die fein zerriebene Analysensubstanz mit konzentrierter Schwefelsäure an, fügt einige ccm Aethylalkohol¹⁾ zu, rührt um und entzündet diesen. Borsäure liefert hierbei, infolge der Bildung von flüchtigem Borsäureäthylester $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, eine grün gesäumte Flamme, die besonders beim Umrühren und bei dunklem Hintergrund deutlich hervortritt. — Vorsicht bei Gegenwart von chloresäuren Salzen!

c. Man säuert die Alkalisalzlösung mit kalter verdünnter Salzsäure an, taucht ein Stückchen Curcumapapier herein und lässt dieses an der Luft trocknen; färbt es sich rotbraun, und beim Besprengen mit Ammoniak grünschwarz, so ist Borsäure nachgewiesen. Nach Treadwell²⁾ färben die salzsauren Lösungen von Zirkon-, Titan-, Niob-, Tantal- und Molybdänsäure Curcumapapier ebenfalls braunrot.

Will man ein Mineral oder Gestein auf einen Gehalt an Borsäure untersuchen, so schmelze man die fein gepulverte Substanz in einem Platintiegel mit der 6- bis 8-fachen Menge Soda zusammen, ziehe die Schmelze mit heissem Wasser aus, dampfe das Filtrat zur Trockne ein und untersuche den Rückstand, sowohl mit verdünnter Salzsäure und Curcumapapier, als auch mit Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure, auf Borsäure. — Kieselsäure, die sich etwa beim Ansäuern des Rückstandes mit Salz- oder Schwefelsäure ausscheidet, beeinträchtigt den Nachweis der Borsäure nicht.

Kieselsäure, (S. 170). a. Vorprüfung: Kieselskelett in der Phosphorsalzperle; SiO_4^{4-} -falls ein Mineral oder Gestein vorliegt, bringt man einen Krystallsplitter desselben in die Perle, nicht aber das feine Pulver.

SiO_3^{3-} ion. b. Salzsäure fällt aus Silikatlösungen — man nehme die Alkalisalzlösung — weisse, gallertige Kieselsäure. Man vermeide einen grossen Ueberschuss von Salzsäure.

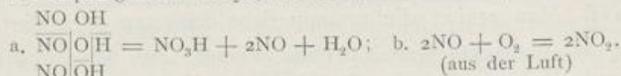
¹⁾ Methylalkohol, CH_3OH , ist mehr zu empfehlen als Aethylalkohol.

²⁾ Treadwell, Analytische Chemie I, 1906, S. 301.

c. Ebenso verhalten sich Chlorammonium und andere Ammoniumsalze.

Salpetrige Säure, (S. 164). a. Man erwärmt die gepulverte Analysensubstanz NO_2^- -gelinde mit verdünnter Schwefelsäure; Nitrite geben hierbei braune NO_2^- -ion. Dämpfe von Stickstoffdioxid.

Die salpetrige Säure NO_2H , welche zunächst frei wird, zerfällt sofort, wie folgt:



b. Man versetzt die Alkalisalzlösung mit Jodkalium, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt mit Chloroform aus; enthält sie ein Nitrit, so färbt sich das Chloroform durch freies Jod violett. — Diese äusserst empfindliche Probe wird durch viele Oxydationsmittel hervorgerufen, ist daher für NO_2^- -ion nicht charakteristisch.

c. Man führe die Probe mit gesättigter Ferrosulfatlösung aus. Vgl. Salpetersäure.

d. Man führe eine Reaktion aus, die auf der Bildung eines Azofarbstoffes beruht. Man säuert z. B. die stark verdünnte Alkalisalzlösung mit Essigsäure an und fügt einige ccm des nach Lunge bereiteten Sulfanilsäure- α -Naphthylaminreagens zu. Bei Vorhandensein, selbst von Spuren, Nitrit färbt sich die Lösung innerhalb einiger Minuten noch deutlich rot.

Salpetersäure, (S. 161). Nachweis bei Abwesenheit von Brom-, Jodwasserstoff, Chlorsäure, Chromsäure, salpetriger Säure, Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure. NO_3^- -ion.

a. Man vermischt die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Alkalisalzlösung mit einigen ccm kalt gesättigter Ferrosulfatlösung und schichtet diese Mischung vorsichtig über einige ccm konzentrierte Schwefelsäure, die sich in einem Reagensglase befinden; entsteht an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeitsschichten eine dunkelbraune Zone, so ist Salpetersäure zugegen. Man kann auch so verfahren, dass man die konzentrierte Schwefelsäure der obigen Mischung unterschichtet. — Diese Probe wird mehr oder weniger beeinträchtigt, wenn Jodide, Bromide, Chlorate, Chromate, Ferro- oder Ferricyanide zugegen sind, (s. S. 162). Salpetrige Säure gibt dieselbe Reaktion, und zwar schon ohne konzentrierte Schwefelsäure, wenn man über die mit verdünnter Säure angesäuerte, gesättigte Ferrosulfatlösung die Nitritlösung schichtet.

b. Man versetzt die vorher mit verdünnter Säure angesäuerte Alkalisalzlösung erst mit einigen ccm konzentrierter Schwefelsäure, dann tropfenweise mit Indigolösung; ist Salpetersäure vorhanden, so bewirkt sie eine Entfärbung der Indigolösung; die Mischung nimmt durch entstandenes Isatin eine gelbliche bis bräunliche Färbung an. Empfindliche, aber nicht charakteristische Probe auf Salpetersäure.

c. Man schüttelt die Alkalisalzlösung kalt mit etwas Zinkfeile oder Zinkstaub, versetzt das Filtrat mit Jodkalium und verdünnter Schwefelsäure und schüttelt mit Chloroform aus. Eine auftretende Jodreaktion zeigt dann NO_2' an, indem durch das Zink das Nitrat zu Nitrit reduziert wird.

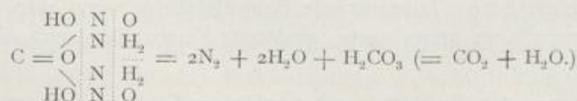
Salpetersäure neben Chlorsäure, Brom- und Jodwasserstoff. Man erhitzt die ursprüngliche Substanz oder die Alkalisalzlösung mit überschüssiger Natronlauge und einer Mischung aus Zinkfeile und Eisenpulver¹⁾ allmählich zum Sieden; Salpetersäure wird hierdurch zu Ammoniak reduziert, das am Geruch, mit Lackmus-, Curcumapapier etc. erkannt wird.

Enthält die Analysesubstanz Ammoniumsalze, so muss sie erst mit überschüssiger Natronlauge so lange gekocht werden, bis alles Ammoniak verjagt ist, dann fügt man obige Metallmischung zu und erhitzt von neuem; das jetzt frei werdende Ammoniak kann nur aus vorhandenem Nitrat (oder Nitrit) entstanden sein.

Salpetersäure neben Chromsäure. Man leitet in die angesäuerte Alkalisalzlösung Schwefelwasserstoff ein, kocht den Ueberschuss des letzteren weg, fällt das gebildete Chromoxydsalz heiss mit Natriumcarbonat im geringen Ueberschuss aus und untersucht das farblose Filtrat vom Chromhydroxydniederschlag, mit verdünnter Schwefelsäure wieder angesäuert, nach a. auf Salpetersäure. — Man kann die Chromsäure in der angesäuerten Lösung auch mit wenig schwefliger Säure reduzieren und das gebildete Chromoxydsalz in der Siedehitze mit Natriumcarbonat ausfällen.

Salpetersäure neben salpetriger Säure. Man versetzt die Alkalisalzlösung mit einer konzentrierten Harnstofflösung und fügt so lange verdünnte Schwefelsäure zu, als noch eine Gasentwicklung ($\text{N} + \text{CO}_2$) erfolgt; ist diese beendigt, so prüft man die erhaltene Lösung nach a. auf Salpetersäure.

Spuren von Salpetersäure wird man hierbei immer finden, weil die Zerlegung der salpetrigen Säure nicht so rasch erfolgt, als dass nicht aus ihr nach Gleichung $3\text{HNO}_2 = \text{HNO}_3 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ Spuren von Salpetersäure entstehen könnten. Harnstoff reagiert mit freier salpetriger Säure in der folgenden Weise:



Salpetersäure neben Ferro- und Ferricyanwasserstoff. Man fällt die Alkalisalzlösung mit Zinksulfat vollständig aus

¹⁾ Oder man nimmt die Devarda'sche Legierung.

und
trier

Cyanwass
CN⁻ einig
ion. zu u
von
grün
sche

Schw
Tro
den
setzt
(CN

säue
schl
bein

de n
Natr
sä u
Cyan
unter

Ferrocy
Fe
(CN)₆⁴⁻
ion. chl
vori
Nied
lös
wel

Ferricyan
Fe
(CN)₆³⁻
ion. lösu
T u
Fer

lösu
bild
schl

und untersucht das klare, farblose Filtrat mit Ferrosulfat und konzentrierter Schwefelsäure auf Salpetersäure.

B. Organische Säuren.

Cyanwasserstoff, (Blausäure) (S. 171). a. Man erwärmt die Alkalisalzlösung mit CN^- -einigen Tropfen Ferrosulfatlösung gelinde, fügt wenig Eisenchlorid zu und säuert mit Salzsäure an: Blausäure gibt hierbei einen Niederschlag von Berlinerblau; bei Spuren von Blausäure entsteht nur eine blaugrüne Lösung, aus der sich bei längerem Stehen blaue Flocken ausscheiden.

b. Man dampft in einem Porzellanschälchen die mit wenig gelbem Schwefelammonium versetzte Alkalisalzlösung auf dem Wasserbade zur Trockne ein, durchrührt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure, filtriert den ausgeschiedenen Schwefel durch ein Doppelfilterchen ab und versetzt das Filtrat mit wenig Eisenchlorid; eine durch Ferrirhodanid $(\text{CNS})_3\text{Fe}$ hervorgerufene Rotfärbung zeigt dann CN^- -ion an.

c. Silbernitrat, im Ueberschuss zu der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung gesetzt, fällt einen rein weissen, flockigen Niederschlag (CNAg) aus, falls Blausäure vorliegt; der getrocknete N. lässt beim Glühen metallisches Silber zurück (Unterschied von Chlorsilber).

Cyanwasserstoff neben Ferrocyaniden oder Ferricyaniden. Man rührt die Analysesubstanz mit Wasser an, setzt überschüssiges Natriumbicarbonat zu und destilliert einige ccm ab; kann man im Destillate Blausäure nachweisen, so kann diese nur von einem einfachen Cyanid, wie Cyankalium herrühren; ein lösliches Ferrocyanid, wie gelbes Blutlaugensalz liefert unter diesen Bedingungen kein blausäurehaltiges Destillat.

Ferrocyanwasserstoff, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{H}_4$ (S. 173). Man säuert die Alkalisalzlösung mit Salzsäure an und versetzt eine Probe dieser Lösung mit Eisenchlorid, eine andere mit Kupfersulfat; ist Ferrocyanwasserstoff vorhanden, so entsteht ein blauer $([\text{Fe}(\text{CN})_6]_3\text{Fe}_4)$, bzw. braunroter Niederschlag $(\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Cu}_2)$. In Säuren unlösliche oder schwer lösliche Ferrocyanide werden schon durch die Vorproben aufgefunden, welche man mit der »unlöslichen Substanz« auszuführen pflegt.

Ferricyanwasserstoff, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{H}_3$ (S. 174). A. Bei Abwesenheit von Ferrocyanwasserstoff. Die mit Salzsäure angesäuerte Alkalisalzlösung wird mit Ferrosulfatlösung versetzt: ein blauer Niederschlag, Turnbull's Blau, oder eine Blaufärbung der Lösung zeigt dann Ferricyanwasserstoff an.

B. Bei Gegenwart von Ferrocyanwasserstoff.

Erste Methode. Die mit Salpetersäure angesäuerte Alkalisalzlösung wird vollständig mit Silbernitrat ausgefällt; ein sich bildender N. wird abfiltriert, ausgewaschen, mit Ammoniak gut durchgeschüttelt und wiederum filtriert. Ferrocyan Silber bleibt unge-

löst, Ferricyansilber, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Ag}_2$, geht in Lösung und wird aus dem Filtrat beim Ansäuern mit Salpetersäure als ein orangeroter oder nur rötlich gefärbter Niederschlag gefällt.

Zweite Methode. Man fällt aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung Ferrocyanid mit überschüssigem Eisenchlorid vollständig aus, filtriert nach einiger Zeit das ausgeschiedene Berlinerblau durch ein Doppelfilterchen ab und prüft nun das klare Filtrat mit Ferrosulfat auf Ferricyanwasserstoff. Diese Probe gelingt nur dann, wenn mehr als Spuren von Ferricyanid neben dem Ferrocyanid vorhanden sind.

Essigsäure, (S. 177). a. Man erhitzt die Analysesubstanz mit verdünnter $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ -Schwefelsäure ganz allmählich; die aus Acetaten hierdurch frei gemachte ion. Essigsäure gibt sich schon durch ihren Geruch zu erkennen.

b. Nimmt man bei diesem Versuche konzentrierte Schwefelsäure, so wird aus vorhandenem essigsaurem Salz ebenfalls Essigsäure frei; fügt man zu dieser Mischung einige Tropfen Alkohol und erhitzt alsdann, so tritt der angenehme, obstartige Geruch des Essigsäure-äthylesters auf.

c. Man neutralisiert die Alkalisalzlösung genau mit Salzsäure; auf Zusatz einiger Tropfen Eisenchloridlösung färbt sich die Lösung tiefrot, falls sie acetathaltig ist, und beim Kochen tritt dann unter Abscheidung von braunem basischem Ferriacetat Entfärbung ein. Die durch Ferriacetat hervorgerufene rote Färbung geht beim Ansäuern mit Salzsäure in Gelb über. Unterschied von Ferrirhodanid.

Oxalsäure, (S. 178). a. Man versetzt die mit Essigsäure angesäuerte Alkalisalz- $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -lösung mit Chlorcalcium; enthält sie Oxalsäure, so fällt weisses, kristallinisches Calciumoxalat aus, das in verdünnter Essigsäure unlöslich ist. (Unterschied von frisch gefälltem Calciumtartrat.) Enthält die Analysesubstanz viel Schwefelsäure, so nehme man statt der Calciumchlorid- eine Calciumsulfatlösung.

b. Man erhitze in einem Reagensglase die trockene Analysesubstanz mit konzentrierter Schwefelsäure und suche ein sich entwickelndes Gas zu entzünden; Oxalsäure liefert hierbei Kohlenoxyd, das mit bläulicher Flamme verbrennt. Diese Probe ist für Oxalsäure nicht spezifisch, da auch Citronensäure und Ameisensäure unter denselben Bedingungen Kohlenoxyd liefern. Zweckmässiger erhitzt man den in essigsaurer Lösung mit Chlorcalcium erhaltenen Niederschlag, nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen, mit konzentrierter Schwefelsäure; hierbei auftretendes Kohlenoxyd kann nur von Oxalsäure herrühren. Ameisensäure und Citronensäure werden in der Kälte durch Chlorcalcium nicht gefällt.

Weinsäure, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{H}_2$ (S. 180). a. Beim Erhitzen einer weinsäurehaltigen Substanz auf dem Platinblech oder im Glühröhrchen tritt unter Abscheidung von Kohle deutlicher Caramelgeruch auf.

b. Man konzentriere die Alkalisalzlösung stark durch Eindampfen, säure sie nach dem Erkalten erst mit Essigsäure an und füge wenig Chlorkalium zu; ist Weinsäure vorhanden, so scheidet sich weisser, krystallinischer Weinstein aus. Umschütteln befördert dessen Ausscheidung.

c. Man fälle die Alkalisalzlösung mit überschüssigem Chlorcalcium aus, lasse einige Zeit (etwa 1 Stunde) stehen, filtriere ab, wasche den Niederschlag mit kaltem Wasser aus und schüttele ihn mit einigen ccm möglichst kohlenstofffreier Kalilauge tüchtig durch; nur Calciumtartrat löst sich hierbei auf, nicht aber andere Calciumsalze. Man verdünne hierauf mit Wasser, filtriere ab und erhitze das klare Filtrat zum Sieden; Calciumtartrat scheidet sich wieder aus, und zwar als weisser, flockiger oder gallertiger Niederschlag. Man nehme zum Filtrieren der alkalischen Flüssigkeit ein mit Hilfe von Asbest und Glaswolle hergestelltes Filter. Calciumtartrat, frisch gefällt, ist im Unterschiede zum Calciumoxalat in Essigsäure löslich.

d. Den nach c. mit Chlorcalcium erhaltenen, abfiltrierten und ausgewaschenen Niederschlag erhitze man mit wenig einer Lösung von 1. T. Resorcin in 100 T. konzentrierter Schwefelsäure auf etwa 120—30°; enthält derselbe Calciumtartrat, so tritt eine violettrote Färbung auf.

Citronensäure, $C_6H_8O_7H_3$. Man fälle die Alkalisalzlösung kalt mit $\frac{1}{10}$ -^{ion.} überschüssigem Chlorcalcium vollständig aus, filtriere nach einiger Zeit ab, versetze das klare Filtrat mit Ammoniak und koche einige Minuten; bei Gegenwart von Citronensäure fällt weisses, krystallinisches Calciumcitrat aus; hat man nicht zu lange gekocht, so dass das Citrat noch in amorphem Zustande vorliegt, so löst sich der Niederschlag während des Erkaltes fast vollständig wieder auf.

Nachweis von Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure neben einander.

a. Man weise in stark essigsaurer Lösung mit Calciumchlorid oder Calciumsulfat die Oxalsäure nach.

b. Man fälle eine grössere Menge der Alkalisalzlösung kalt mit Chlorcalcium im Ueberschuss aus, filtriere den Niederschlag nach längerem Stehen (1—2 Stunden) ab, wasche ihn gut aus und weise darin Weinsäure α . mit Kalilauge (s. oben); β . mit Resorcin-Schwefelsäure nach.

c. Das Filtrat vom »Calciumniederschlag« von b. verwende zum Nachweis der Citronensäure, indem es, mit Ammoniak und noch etwas Chlorcalcium versetzt, zum Sieden erhitzt wird.

Milchsäure, $C_3H_5O_3$. Man säuert die Analysesubstanz oder die Alkalisalzlösung mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt die hierdurch freigewordene Milch-

Autenrieth, Qualit. Analyse, 2. Aufl.

säure mit Aether aus¹⁾); wiederholtes Ausschütteln mit erneuten Mengen Aether ist notwendig. Die Aetherschicht trennt man von der wässrigen Flüssigkeit jeweils in einem Scheidetrichter; die vereinigten Aetherauszüge werden durch ein trockenes Filter gegossen und in einer Porzellanschale eingedunstet, oder, falls grössere Mengen vorliegen, wird der Aether aus der Lösung abdestilliert. Der Rückstand, der hierbei bleibt, wird noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, um etwa vorhandenen Alkohol und andere flüchtigen Stoffe zu verdampfen, dann in wenig Wasser gelöst und filtriert. Mit dem klaren Filtrate stellt man die folgenden Reaktionen auf Milchsäure an: α . Jodoformreaktion. β . Mit Kaliumpermanganatlösung erwärmt: Aldehydgeruch. γ . Die Uffelmann'schen Proben: »Eisenchloridcarbols«, sowie sehr stark verdünnte Eisenchloridlösung färben sich, selbst mit Spuren von Milchsäure, intensiv citronengelb.

Nachweis und Trennung von Benzoëssäure, Salicylsäure und Carbolsäure.

Man schüttelt die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Analysesubstanz wiederholt mit Aether aus und trennt die hierbei entstehenden beiden Flüssigkeitsschichten jeweils in einem Scheidetrichter. Die gesammelten Aetherauszüge, welche vereinigt werden, enthalten die in Frage kommenden organischen Säuren. Um die Benzoëssäure und Salicylsäure von der Carbolsäure zu trennen, wird diese Aetherlösung wiederholt mit kalter Sodalösung tüchtig ausgeschüttelt; Benzoë- und Salicylsäure geben als echte Säuren mit dem Alkali-carbonat Natriumsalze, gehen somit aus dem Aether in die wässrige Lösung über, während die Carbolsäure als Phenol unter diesen Umständen kein Phenolat bildet und somit im Aether gelöst bleibt. Man trennt beide Flüssigkeitsschichten wiederum im Scheidetrichter; die Aetherlösung hinterlässt beim Eindunsten die Carbolsäure, meist als ein rötlich oder bräunlich gefärbtes, charakteristisch riechendes Oel. Man löst es in Wasser und weist in dieser Lösung die Carbolsäure in der folgenden Weise nach: α . mit Eisenchlorid: Violettfärbung; β . mit Millon's Reagens: Rotfärbung; γ . mit Bromwasser: Gelblich-weisser Niederschlag von Tribromphenol.

Der wässrigen Flüssigkeit, welche benzoësaures und salicylsaures Natrium enthalten kann, entzieht man nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure wiederum mit Aether die organischen Säuren, die beim Eindunsten der Aetherlösung meist im krystallisierten Zustande zurückbleiben. Man löst einen Teil der erhaltenen Krystalle in warmem Wasser auf; enthält diese Lösung Salicylsäure, so färbt sie sich α . beim Erwärmen mit Millon's Reagens rot; β . mit Eisenchlorid violett und gibt γ . mit Bromwasser einen gelblich-weissen Niederschlag.

Für die Prüfung auf Benzoëssäure neutralisiert man einen Teil des Aetherrückstandes genau mit Sodalösung und fügt Eisenchlorid hinzu; rötlichbrauner Niederschlag von basischem Ferribenzoat zeigt dann Benzoëssäure an.

Findet sich im Aetherrückstande gleichzeitig Benzoëssäure und Salicylsäure vor, und will man beide Säuren von einander trennen, so neutralisiere man den

¹⁾ Nach diesem Verfahren kann auch Magensaft oder Mageninhalt auf einen Gehalt an Milchsäure untersucht werden.

Rückstand genau mit Sodalösung, versetze mit Eisenchlorid in geringen Ueberschuss, filtrire den Niederschlag von bas. Ferribenzoat ab und wasche ihn mit Wasser so lange aus, bis das Waschwasser nahezu farblos ist; dann zerlege man sowohl den Niederschlag als auch das Filtrat, das salicylsaures Eisen enthält, mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und schütte die Säuren, selbstverständlich jede für sich, mit Aether aus. Die aus den Aetherlösungen zurückbleibenden Säuren werden durch Umkrystallisieren aus wenig heissen Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle leicht rein erhalten. Von den trockenen Säuren werden schliesslich die Schmelzpunkte bestimmt: Benzoësäure schmilzt bei 121° C., Salicylsäure bei 157° .

Tabellarische „Uebersichten“ über die Trennungen der Metalle nach dem Analysengang.

Erste Gruppe.

Gruppenreagens: Verdünnte Salzsäure.

Niederschlag: AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2 .

Mit Wasser ankokochen:

Filterat.
 PbCl_2 .

- a. H_2SO_4 : PbSO_4 , weiss.
- b. H_2S : PbS , schwarz.
- c. K_2CrO_4 : PbCrO_4 , gelb.
- d. K^+ : Pb_3 , gelb.

Rückstand.

AgCl , Hg_2Cl_2 .

Mit Ammoniak tüchtig schütteln:

Rückstand (schwarz).

$(\text{NH}_4\text{Hg})\text{Cl}^+$.

- a. Getrocknet, dann m. Natrionkalk glühen; Rückstand von Quecksilber.
- b. Lösung in Königswasser eindampfen, Rückstand: HgCl_2 .
 - α. Kupferblech; grauer Fleck.
 - β. Zinnchlorid; Hg_2Cl_2 , weiss; Hg , grau.
 - γ. Jodkalium (wenig); Hg_2 , rot, löslich in KJ -Lösung.

Zweite Gruppe.

Gruppenreagens: Schwefelwasserstoff in mineralaurer Lösung.

Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen, mit gelbem Schwefelammonium erwärmt, dann filtriert.

Rückstand = Abteilung A; Filterat = Abteilung B.

Abteilung A.

Rückstand: HgS , PbS , Bi_2S_3 , CuS , CdS .

wird mit mässig verdünnter Salpetersäure gelocht;

Rückstand.

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$.

wird eingedampft, dann mit verd. Schwefelsäure versetzt;

Niederschlag.

PbSO_4 .

wird mit Ammoniak übersättigt;

Niederschlag.

$\text{Bi}(\text{OH})_3$.

wird mit Cyankalium entleert, dann mit H_2S gesättigt;

Niederschlag.

CBS .

¹⁾ Vielmohe besteht der schwarze Niederschlag aus metallischem Quecksilber und HgNH_2Cl .
²⁾ Der N. besteht nicht aus reinem $\text{Bi}(\text{OH})_3$, sondern aus einem basischen Sulfat, vielleicht aus $\text{Bi}(\text{SO}_4)_2\text{OH}$.

Abteilung B.

Filterat: $\text{As}_2(\text{NH}_4)_2$, $\text{Sb}_2(\text{NH}_4)_2$, $\text{Sn}_2(\text{NH}_4)_2$.

wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert;

Niederschlag: As_2S_3 , Sb_2S_3 , SnS_2 .

wird möglichst ausgetrocknet, dann mit

konzentrierter Salzsäure gekocht.

Rückstand.

$\text{As}_2\text{S}_3 + \text{S}$.

Erste Methode.

- a. Probe auf einem Platinblech mit Zink; schwarzer Antimonfleck.
- b. Das übrige Filterat wird mit met. Zink stehen gelassen;

Niederschlag: Sn , Sb ,

wird mit wenig starker Salzsäure gelinde erwärmt.

Rückstand.

Sb

Mit Hg_2Cl_2 ; Hg_2Cl_2 weiss, bez. Hg , grau.

Zweite Methode.

Niederschlag von As_2S_3 , Sb_2S_3 , SnS_2

wird mit Ammoniumcarbonat erhitzt.

Filterat.

$\text{As}_2(\text{NH}_4)_2$.

Mit Salzsäure angesäuert;

As_2S_3 .

Rückstand.

Sb_2S_3 , SnS_2 .

wird möglichst ausgetrocknet, dann mit konz. Salzsäure gekocht;

Lösung: SnCl_2 , SbCl_3 .

Trennung nach der I. Methode.

Dritte Gruppe.

Gruppenreagens: Ammoniak bei Gegenwart von Salmiak ¹⁾.

Niederschlag: $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $[\text{Mn}(\text{OH})_2]$.

wird in möglichst wenig heisser verdünnter Salzsäure gelöst;

Lösung: AlCl_3 , CrCl_3 , FeCl_3 , $[\text{MnCl}_2]$.

Erste Methode. Lösung wird in überschüssige, kochend heisse Natronlauge gegossen, dann wird aufgekocht:

Filterat.

$\text{Al}(\text{OH})_3$.

Mit viel Salmiak erhitzt:

$\text{Al}(\text{OH})_3$.

Niederschlag.

$\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $[\text{Mn}(\text{OH})_2]$.

wird mit Soda und Salpeter im Platintiegel geschmolzen;

Cr : gelbe, Mn : grüne Schmelze. Schmelze wird mit Wasser ausgekocht;

falls das Filterat grün ist, wird es mit wenig Alkohol nochmals erhitzt.

Filterat (gelb)

K_2CrO_4

Rückstand.

Fe_2O_3 , $[\text{MnO}_2]$.

¹⁾ Neben $\text{As}_2(\text{NH}_4)_2$.

²⁾ Durch eine Vorprobe mit Ferricyankalium muss erst ermittelt werden, ob die fragliche Lösung Eisenoxydhydrat enthält; falls

dies zutrifft, muss dasselbe vor dem Ausfällen mit Salmiak-Ammoniak zu Oxidat oxydiert werden.

³⁾ Proben des Niederschlags müssen erst auf Oxalsäure, Phosphorsäure, eventuell auch auf Fluorwasserstoff

untersucht werden; ist die eine oder andere dieser Säuren vorhanden, so muss sie erst entfernt werden, bevor der erhaltene Nieder-

schlag weiter untersucht wird.

Zweite Methode. Die Lösung wird mit überschüssiger Natronlauge und viel Bromwasser erwärmt:
 Niederschlag: Fe(OH)_3 , $[\text{MnO}_2\text{H}_2]$
 Filtrat: Al(OH)_3 , Na_2CrO_4
 wird mit Salzsäure angesäuert, dann mit überschüssigem Ammoniak erhitzt:
 Niederschlag: Al(OH)_3
 Filtrat (gelb): Na_2CrO_4

Vierte Gruppe.

Gruppenreagens: Schwefelammonium.
 Niederschlag: MnS , ZnS , CoS , NiS .

wird mit kalter, stark verdünnter Salzsäure durchfiltriert:

Erste Methode. H_2S wegekochen, dann mit überschüssiger Natronlauge versetzen:
 Filtrat: MnCl_2 , ZnCl_2
 Rückstand: CoS , NiS
 In Königswasser lösen, dann eindampfen:
 Rückstand: CoCl_2 , NiCl_2
 a. Probe mit viel Kaliumnitrit + Essigsäure versetzen:
 Filtrat: NiCl_2
 Niederschlag: $[\text{Co}(\text{NO}_2)_4]\text{K}_2$ gelb.
 mit Natronlauge erwärmen.
 Filtrat: Ni(OH)_2
 apfelgrün.
 b. Probe mit überschüssigem Cyankalium einige Minuten kochen, dann Kalilauge zugeben und nach dem Erkalten starkes Bromwasser darüber schichten:
 Filtrat: $[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{K}_2$
 Niederschlag: Ni(OH)_2 schwarz.

Dritte und vierte Gruppe zur „Ammoniumsulfidgruppe“ vereinigt ¹⁾.

Gruppenreagens: Schwefelammonium.
 Niederschlag (N): Al(OH)_3 , Cr(OH)_3 , FeS , MnS , ZnS , NiS , CoS .

¹⁾ Eventuell nach Entfernung von Oxalsäure, Phosphorsäure (Fluorwasserstoffsäure).

I. Baryumcarbonatmethode. Niederschlag (N) mit kalter, stark verdünnter Salzsäure auflösen.
 Rückstand: Al(OH)_3 , Cr(OH)_3 , FeCl_3 , MnCl_2 , ZnCl_2 .
 H_2S wegekochen, Fe mit rauchender Salpetersäure oder mit Wasserstoffsuperoxyd oxydieren, mit Na_2CO_3 fast neutralisieren, dann kalt mit viel Baryumcarbonatschlamm schütteln:
 Filtrat: Al(OH)_3 , Fe(OH)_3 , Cr(OH)_3 , BaCO_3 .
 (IV. Gruppe.) MnCl_2 , ZnCl_2 , BaCl_2 .

II. Wasserstoffsuperoxydmethode. Niederschlag (N) erst mit konz. Salzsäure erhitzen, bis H_2S verjagt ist, dann mit wenig Salpetersäure bis zur Lösung erwärmen, überschüssige Säure möglichst verdampfen, hierauf mit Wasser verdünnen, in ein Gemisch aus Natronlauge (25%) + Wasserstoffsuperoxyd einfließen lassen und schließlich das Ganze auf 50–80° erwärmen.

Filtrat: Fe(OH)_3 , Co(OH)_2 , MnO(OH)_2 , Ni(OH)_2 .
 In heißer Salzsäure lösen, dann mit Salmiak, überschüssigem Ammoniak + Wasserstoffsuperoxyd gelinde erwärmen:
 Niederschlag: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.
 Filtrat: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.
 Einzelproben, Trocknerückstand glühen, Glührückstand in wenig Salzsäure lösen, dann nach der IV. Gruppe (s. oben) auf Ni und Co prüfen.
 Filtrat: Fe(OH)_3 , MnO(OH)_2 .
 In wenig Salzsäure lösen, viel Natriumacetat setzen und kochen.
 Niederschlag: $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Fe}$, $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Mn}$.
 Filtrat: $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Mn}$.

III. Natriumacetatmethode ²⁾. Niederschlag (N) mit kalter, stark verdünnter Salzsäure auflösen:
 Filtrat: AlCl_3 , FeCl_3 , MnCl_2 , ZnCl_2 .
 H_2S wegekochen, dann Fe mit rauchender Salpetersäure oder mit Wasserstoffsuperoxyd oxydieren; mit Na_2CO_3 fast neutralisieren und, mit überschüssigem Natriumacetat versetzt, aufkochen:
 Filtrat: $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Mn}$, $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Zn}$, $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Al(OH)}_3$, $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Fe(OH)}_3$.
 Niederschlag: $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Mn}$.

²⁾ Diese Methode kann nur bei Abwesenheit von Chrom angewandt werden.

Fünfte Gruppe.

Gruppenreagens: Ammoniumcarbonat.
Niederschlag: BaCO_3 , SrCO_3 , CaCO_3 .

Die Lösung des N. in wenig Salpetersäure wird zur staubigen Trockne verdampft und diese in wenig Wasser gelöst.
Probe dieses Rückstandes R₁ mit Calciumsulfatlösung versetzt; es entsteht:

a. Selbst bei längerem Stehen kein Niederschlag; kein Ba, kein Sr.

b. Nicht sofort, aber beim Stehenlassen ein Niederschlag; Sr, kein Ba.
Eine zweite Probe des Rückstandes R₁ in wenig Wasser gelöst, mit K_2CrO_4 ; Mikroskopische, gelbe Nadeln; SrCrO_4 .

Erste Methode. »Rückstand R₂ wird wiederholt mit absolutem Alkohol ausgetrennt:

Rückstand. Filtrat.

$\text{Sr(NO}_3)_2$.

a. Flammenfärbung: rot (Spektroskop).

β. K_2CrO_4 ; SrCrO_4 , Kristallnadeln. (Mikroskop).

wird mit Ammoniumoxalat versetzt:

$\text{Ca(NO}_3)_2$

SrCO_3 .

Flammenfärbung und Prüfung im Spektroskop.

Zweite Methode. »Rückstand R₂ wird mit Kaliumsulfatlösung rüchlig gekocht:

Niederschlag.

SrSO_4 .

Ausgewaschen, dann Prüfung im

Spektroskop.

e. Sofort ein Niederschlag, dann Untersuchung wie folgt:

Trennung von Baryum, Strontium, Calcium.

»Rückstand R₃ wird wiederholt mit absolutem Alkohol ausgetrennt:

Rückstand.

$\text{Ba(NO}_3)_2$, $\text{Sr(NO}_3)_2$.

wird mit konzentrierter Salzsäure zweimal zur staubigen Trockne eingedampft und

der hierbei bleibende Rückstand mit absolutem Alkohol ausgetrennt:

Rückstand. Filtrat.

BaCl_2 .

a. Flammenfärbung: grün.

β. SrCl_2 ; SrCO_3 , weiß.

γ. K_2CrO_4 ; BaCrO_4 , gelb.

Eindampfen, Rückstand auf Sr prüfen:

a. Flammenfärbung und Prüfung im

Spektroskop.

β. mit K_2CrO_4 . (S. oben.)

Sechste Gruppe.

Lösung: Mg, K, Na, NH_4 -Salze.

Vorprobe mit Ammoniak + Natriumphosphat: $[\text{PO}_4\text{Mg}(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{O}]_2$, kristallinisch.

Bei Anwesenheit von Magnesium wird die übrige Lösung eingedampft, der Rückstand geföhlt und dieser sGh-

rückstand G₁ mit überschüssigem Acetbaryt erhitzt:

Niederschlag.

Mg(OH)_2 , $[\text{BaSO}_4]$.

Filtrat.

K, Na, Ba, NH_4 .

Mit Ammoniumcarbonat kochen:

Niederschlag.

BaCO_3 .

Filtrat.

K, Na, NH_4 .

Eindampfen, glühen, Rückstand in sehr wenig Wasser lösen und die ev. filtrierte

Lösung in drei Teile teilen:

α. PbCl_2 ; PbCl_4 , gelb.

β. $[\text{Co(NO}_3)_6\text{Na}_2]$; $[\text{Co(NO}_3)_6\text{K}_2]$, gelb.

γ. $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$; $\text{K}_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, kristallinisch. (Mikroskop).

Bei Abwesenheit von Magnesium wird »Gührückstand G₂ direkt in sehr wenig Wasser gelöst und die filtrierte

Lösung nach α, β und γ auf Kalium und Natrium geprüft.

II. Teil.

Reaktionen der Kationen und Anionen.

(Metalle und Metalloide.)

Reaktionen der Kationen (Metalle.)

Erste Gruppe.

Metalle, welche durch Salzsäure als Chloride gefällt werden:
Silber, Blei, Quecksilber in den Mercurverbindungen.

Silber.

Silber, Ag (107.93)¹⁾; **Silberion** = Ag⁺.

Silber ist ein Metall von rein weisser Farbe, ist unlöslich in verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure, dagegen leicht löslich in heisser, konzentrierter Schwefelsäure und in Salpetersäure.

Reaktionen.

Man verwende eine $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung.

1000 ccm Lösung enthalten $\frac{\text{AgNO}_3}{10} \text{ g} = \frac{169.97}{10} = 16.99 \text{ g AgNO}_3$.

1 ccm = 0.0107 g Ag; 1 Tropfen = 0.0005 g Ag.²⁾

Salzsäure und lösliche Chloride (Cl⁻-ion): Silberchlorid, AgCl, weisser, käsiger N.³⁾, anfangs in der Flüssigkeit fein verteilt; diese erscheint daher milchig getrübt; beim Umschütteln oder Erwärmen ballt sich das Silberchlorid zu einem grobflockigen N. zusammen. AgCl färbt sich im Lichte grauviolett, sehr wahrscheinlich unter Bildung eines Silberchlorürs Ag₂Cl oder Ag₄Cl₂. Silberchlorid ist fast unlöslich in Wasser⁴⁾ und in verdünnter Salpetersäure, leicht löslich in Ammoniak zu [Ag(NH₃)₂]Cl, wird aus dieser Lösung beim Ansäuern wieder gefällt:

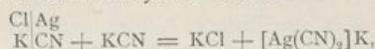
¹⁾ Die auf die Symbole der Elemente folgenden eingeklammerten Zahlenausdrücke bedeuten die Atomgewichte der betreffenden Elemente.

²⁾ Unter der Voraussetzung, dass 20 Tropfen der Lösung auf einen ccm gehen.

³⁾ N. bedeutet immer Niederschlag.

⁴⁾ Bei mittlerer Temperatur sind in einem Liter gesättigter Silberchloridlösung 1.5 mg AgCl enthalten.

$[Ag(NH_3)_2]Cl + 2HNO_3 = AgCl + 2NH_4NO_3$; ferner ist es in Cyankaliumlösung zu Silberkaliumcyanid löslich:

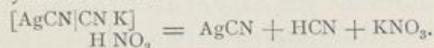


wie auch in Natriumthiosulfatlösung ($Na_2S_2O_3$), ebenfalls unter Bildung eines komplexen Salzes. — Durch Kochen mit Kali- oder Natronlauge wird Silberchlorid allmählich und nur teilweise in Silberoxyd, Ag_2O , übergeführt; der Niederschlag färbt sich hierbei braun bis schwarz.

Bromkalium, KBr und **andere lösliche Bromide** ¹⁾ (Br' -ion): Silberbromid, $AgBr$, gelblich-weißer, amorpher N., unlöslich in Wasser, verdünnter Salpetersäure, fast unlöslich in Ammoniumcarbonatlösung, schwer löslich in Ammoniak, leicht löslich in Cyankalium- und in Natriumthiosulfatlösung; durch Belichtung färbt es sich grau.

Jodkalium, KJ und **andere lösliche Jodide** ²⁾ (J' -ion): Silberjodid, AgJ , gelber, amorpher N., unlöslich in Wasser und verdünnter Salpetersäure, fast unlöslich in Ammoniak und Ammoniumcarbonatlösung, aber leicht löslich in Cyankalium- und Natriumthiosulfatlösung; feuchtes AgJ schwärzt sich am Lichte; im vollkommen trockenen Zustande ist es nahezu lichtbeständig.

Cyankalium, KCN (CN' -ion): Silbercyanid, $AgCN$, N., weiss, käsig, unlöslich in Wasser und in kalter verdünnter Salpetersäure, leicht löslich in Ammoniak und im Ueberschuss des Fällungsmittels zu Silberkaliumcyanid $[Ag(CN)_2]K$; verdünnte Salpetersäure fällt aus diesen Lösungen wieder Cyansilber aus:



Auch überschüssiges Silbernitrat scheidet aus dem löslichen Complexsalz Cyansilber ab:

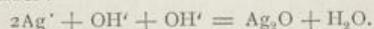


Kalium-, Natriumhydroxyd (Alkalilauge) (OH' -ion): Silberoxyd, Ag_2O , brauner N.: $2AgNO_3 + 2KOH = Ag_2O + H_2O + 2KNO_3$.

Ionengleichung:



Die Silberionen bilden also beim Zusammentreffen mit Hydroxylionen Silberoxyd und Wasser:



Silberoxyd ist unlöslich im Ueberschuss des Fällungsmittels, leicht löslich in Salpetersäure und in Ammoniak; beim Eindunsten seiner Lösung in Ammoniak bleibt schwarzes Knallsilber $[AgNH_3]_2O$ zurück. Beim Glühen zerfällt Silberoxyd in Silber und Sauerstoff.

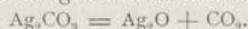
Ammoniumhydroxyd, $NH_4.OH$, (OH' -ion), **wässrige Ammo-**

¹⁾ Sowie auch freie Bromwasserstoffsäure, HBr .

²⁾ Sowie auch freie Jodwasserstoffsäure, HJ .

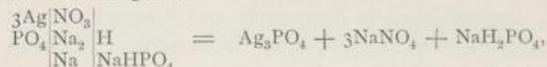
niakflüssigkeit ¹⁾, häufig kurz **Ammoniak** genannt, tropfenweise zur Silbernitratlösung gebracht, bewirkt eine braune Fällung von Silberoxyd, Ag₂O; der grösste Teil des Silbers findet sich im Filtrat vom Ag₂O als Silberammoniumnitrat [Ag(NH₃)₂]NO₃ vor; in dieser Verbindung muss man das komplexe Silber-Ammoniak-Kation [Ag(NH₃)₂]⁺ annehmen.

Natriumcarbonat, Na₂CO₃ (CO₃⁻-ion): Silbercarbonat, Ag₂CO₃, N., gelblichweiss, schwärzt sich am Lichte, zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Dunkelfärbung teilweise in Silberoxyd und Kohlendioxyd:



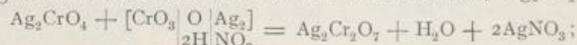
Schwefelsäure sowie **lösliche Sulfate** (SO₄⁻-ion): Silbersulfat, Ag₂SO₄, weisser, krystallinischer N., entsteht nur in konzentrierteren Lösungen, löslich in etwa 200 T. kaltem und 70 T. siedendem Wasser.

Natriumphosphat, Na₂HPO₄ (PO₄⁻-ion): Silberphosphat, Ag₃PO₄, gelber, flockiger N.

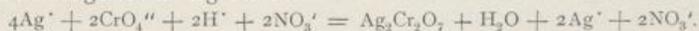


löslich in Salpetersäure und in Ammoniak; in letzterem Falle dürfte ein komplexes Silberammoniumphosphat [Ag(NH₃)₂]₃PO₄ (?) entstehen.

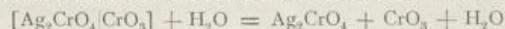
Kaliumchromat, K₂CrO₄ (CrO₄⁻-ion): Silberchromat, Ag₂CrO₄, N., braunrot, amorph, löslich in Salpetersäure und in Ammoniak; lässt man eine Lösung des ausgewaschenen Silberchromats in heisser Salpetersäure (von 10 bis 15 % HNO₃) erkalten, so krystallisieren glänzende, rubinrot gefärbte Blättchen von Silberdichromat, Ag₂Cr₂O₇, aus:



die Ionengleichung lautet:



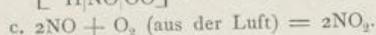
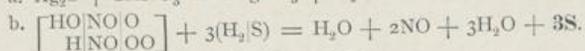
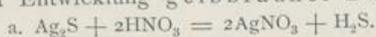
Kaliumdichromat, K₂Cr₂O₇ (Cr₂O₇⁻-ion): erzeugt in der Kälte einen rotbraunen bis braunroten, amorphen N., der im wesentlichen aus Silberdichromat, Ag₂Cr₂O₇, besteht und der beim Stehenlassen mit kaltem Wasser nur langsam, beim Kochen mit Wasser leicht und vollständig in Silberchromat und Chromsäure zerfällt:



Versetzt man die Silbernitratlösung erst mit verdünnter Salpetersäure, erhitzt zum Sieden und fügt dann heisse Kaliumchromat- oder Kaliumdichromatlösung zu, so krystallisiert während des Erkaltes reines Silberdichromat in roten Blättchen aus. Lässt man krystallisiertes Silberdichromat mit kaltem Wasser längere Zeit stehen, so bleibt schliesslich Silbermonochromat, Ag₂CrO₄, in der krystallisierten, grün-schwarzen Modifikation zurück.

¹⁾ Die wässrige Lösung des Ammoniaks enthält Ammoniak, NH₃, als solches gelöst, Ammoniumhydroxyd, NH₄.OH, entstanden aus NH₃ + HOH = NH₄.OH, ferner Ammoniumionen NH₄⁺ und Hydroxylionen OH⁻; die letzteren bedingen die basische Reaktion der Ammoniakflüssigkeit. NH₃.OH ⇌ NH₄⁺ + OH⁻.

Schwefelwasserstoff, H_2S und **Schwefelammonium**, $(NH_4)_2S$ (S"-ion): Silbersulfid, Ag_2S , N., schwarz, unlöslich in Ammoniak, verdünnter Cyankaliumlösung und in Schwefelalkalien, löslich in heisser, verdünnter Salpetersäure¹⁾ unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung gelbbrauner Dämpfe von Stickstoffdioxid, NO_2 :



In dieser Weise werden fast alle Schwefelmetalle in der Siedehitze von Salpetersäure gelöst; der Schwefelwasserstoff, der nach a. frei werden sollte, wird durch die oxydierend wirkende Salpetersäure sofort zu Wasser und Schwefel oxydiert; wird hierbei längere Zeit gekocht, zumal mit konzentrierter Säure, so wird der erst ausgeschiedene Schwefel grösstenteils zu Schwefelsäure oxydiert.

Zink: metallisches Silber, N., amorph, direkt auf dem Zink schwarze, in den darüber liegenden Schichten grauweisse Fällung: $Zn + 2NO_3 \cdot Ag = 2Ag + Zn(NO_3)_2$.

Blei = Pb (206.0); **Bleion = Pb**..

Blei.

Blei ist ein bläulichweisses Metall, löslich in nicht zu konzentrierter Salpetersäure; auch von Salzsäure und Schwefelsäure wird Blei angegriffen; da aber die entstehenden Bleisalze, $PbCl_2$ und $PbSO_4$, in Wasser sehr schwer löslich sind, so überzieht sich das Metall in der Regel mit einer Salzschrift, welche das Blei vor der weiteren Einwirkung der Säure schützt.

Reaktionen.

Man verwende eine $\frac{1}{1}$ -Bleinitratlösung.

$$1000 \text{ ccm Lösung enthalten } \frac{Pb(NO_3)_2}{2} = \frac{230.98}{2} = 115.49 \text{ g } Pb(NO_3)_2.$$

$$1 \text{ ccm} = 0.1034 \text{ g Pb}; \quad 1 \text{ Tropfen} = 0.0051 \text{ g Pb}.$$

Salzsäure sowie **lösliche Chloride** (Cl'-ion): Bleichlorid, $PbCl_2$, weisser, schwerer N., schwerlöslich in kaltem Wasser (1:135), leichter löslich in siedendem Wasser, krystallisiert aus der heiss-gesättigten wässrigen Lösung in glänzenden Nadeln oder Blättchen aus; es ist verhältnismässig leicht löslich in heisser konzentrierter Salzsäure und in stark konzentrierten Lösungen der Chloralkalien unter Bildung von komplexen Verbindungen, die unter Abscheidung von Bleichlorid schon durch Wasser zersetzt werden.

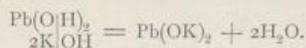
Jodkalium, KJ (J'-ion): Bleijodid, PbJ_2 , schwerer, gelber N., schwer löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in siedendem Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit, aus welcher während des Erkaltes glänzende, goldgelbe Blättchen krystallisieren.

Cyankalium, KCN (CN'-ion): Bleicyanid, $Pb(CN)_2$, N., weiss, amorph, unlöslich im Ueberschuss des Fällungsmittels.

¹⁾ Für diesen Versuch filtriere man das gefällte Schwefelsilber ab, wasche es aus und erhitze es dann mit Salpetersäure.

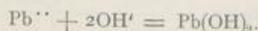
Schwefelsäure und lösliche Sulfate (SO_4 -ion): Bleisulfat, PbSO_4 , schwerer, weisser N., sehr wenig löslich in kaltem Wasser (etwa 1:22800), fast unlöslich in schwefelsäurehaltigem Wasser, unlöslich in Alkohol. — In heisser, konzentrierter Salzsäure löst sich Bleisulfat in erheblicher Menge auf; beim Erkalten einer derartigen Lösung krystallisieren Nadeln von Bleichlorid aus. — Auch von heisser, konzentrierter Schwefelsäure wird es gelöst, wahrscheinlich zu Bleibisulfat $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$, und fällt auf Zusatz von viel Wasser wieder aus. — Bleisulfat ist auch in Kali- und Natronlauge löslich wie auch in den Lösungen der Ammoniumsalze vieler organischen Säuren, z. B. in den Lösungen von Ammoniumacetat und von basisch weinsaurem Ammonium¹⁾.

Kalium-, Natriumhydroxyd (OH' -ion): Bleihydroxyd, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, weisser, flockiger N., sehr wenig löslich in Wasser, leicht löslich im Ueberschuss der Alkalilauge zu Bleioxydkali $\text{Pb}(\text{OK})_2$. bzw. Bleioxydnatron $\text{Pb}(\text{ONa})_2$.



Mit Ausnahme von Bleisulfid lösen sich alle Bleisalze, auch die schwerer löslichen, wie PbCl_2 , PbJ_2 , PbSO_4 , PbCrO_4 , in Kali- und Natronlauge auf, indem zuerst gefälltes Bleihydroxyd vom Ueberschuss der Lauge zu obigen Verbindungen gelöst wird.

Ammoniumhydroxyd $\text{NH}_4 \cdot \text{OH}$ (OH' -ion): Bleihydroxyd, N., fast unlöslich im Ueberschuss des Fällungsmittels. — $\text{Pb}(\text{OH})_2$ bildet sich also immer dann, wenn in wässriger Lösung Bleiionen und Hydroxylionen zusammentreffen:

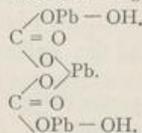


Alkalicarbonat: Basisches Bleicarbonat, weisser, amorpher N., dessen Zusammensetzung eine wechselnde ist, besonders abhängig von der Temperatur und der Konzentration der Lösungen. — Das Bleiweiss des Handels ist ein basisches Bleicarbonat, dessen Zusammensetzung der Formel $[2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2]$ ²⁾ annähernd entspricht.

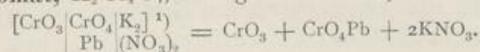
Alkalichromat (CrO_4 -ion): Bleichromat, PbCrO_4 , gelber, krystallinischer N., unlöslich in Wasser und in Essigsäure, schwer löslich in Salpetersäure, leicht löslich in Kali- und Natronlauge (s. oben), wird

¹⁾ Wird erhalten durch Vermischen von Weinsäurelösung mit überschüssigem Ammoniak.

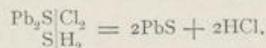
²⁾ Für $[2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2]$ lässt sich folgende Strukturformel aufstellen:



aus den alkalischen Lösungen durch Essigsäure wieder gefällt. — Auch **Kaliumbichromat**, $K_2Cr_2O_7$, fällt gelbes $PbCrO_4$:



Schwefelwasserstoff, H_2S und **Schwefelammonium** $(NH_4)_2S$ (S^{''}-ion): Bleisulfid, PbS , schwarzer N., unlöslich in Schwefelammonium, löslich in heisser, konzentrierter Salzsäure und in heisser, mässig verdünnter Salpetersäure, in letzterem Falle unter Schwefelabscheidung (s. S. 93). — In Lösungen, welche viel freie Salzsäure enthalten, ist die Fällung des Bleis durch Schwefelwasserstoff unvollständig. — In einer schwach salzsauren Lösung fällt wenig Schwefelwasserstoff zunächst rotes oder rotbraunes Bleisulfochlorid, $Pb_2S_2Cl_2 = Cl-Pb-S-Pb-Cl$, welches durch überschüssigen SH_2 in schwarzes Schwefelblei übergeführt wird:



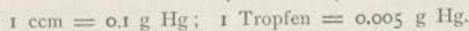
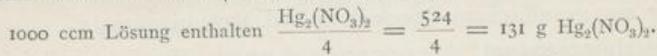
Zink: metallisches Blei, Pb , graue, glänzende Krystallblättchen: $Pb(NO_3)_2 + Zn = Pb + Zn(NO_3)_2$.

Quecksilber = Hg (200,0); **Mercuroion** = Hg_2^{++} .

Quecksilber.

Reaktionen.

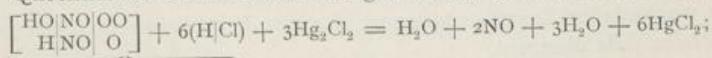
Man verwende eine $\frac{1}{2}$ -Mercuronitratlösung.



Die Mercurosalze enthalten sehr wahrscheinlich die zweiwertige Gruppe — $Hg-Hg-$; unter Abspaltung von metallischem Quecksilber gehen viele derselben verhältnismässig leicht in Mercurisalze über.

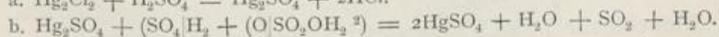
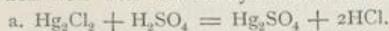
Salzsäure und lösliche Chloride (Cl[']-ion): Quecksilberchlorür, Calomel, Hg_2Cl_2 , weisser, amorpher N., unlöslich in Wasser und kalten verdünnten Säuren; durch längeres Kochen mit Wasser färbt es sich grau, indem es teilweise in Quecksilber und Quecksilberchlorid zerfällt: $Hg_2Cl_2 = Hg + HgCl_2$.

Quecksilberchlorür wird von Königswasser zu Quecksilberchlorid gelöst



Königswasser

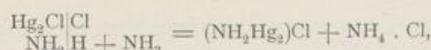
ferner ist es löslich in heisser konzentrierter Salpetersäure und in kochender konzentrierter Schwefelsäure und zwar zu Mercurisulfat, unter Freiwerden von Schwefeldioxyd und von Chlorwasserstoff:



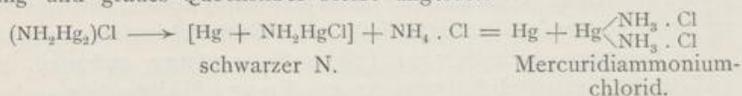
Ammoniak führt Calomel in schwarzes Mercuroammoniumchlorid $(NH_2Hg_2)Cl$ (?) über

1) $K_2Cr_2O_7 = [CrO_3 + CrO_4K_2]$.

2) $H_2SO_4 = (OSO_2OH_2)$.



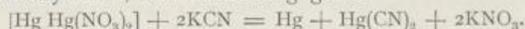
das sich verhält wie ein mechanisches Gemenge von metallischem Quecksilber und Mercuriamidchlorid, denn beim Kochen des abfiltrierten und ausgewaschenen schwarzen Niederschlags mit konzentrierter Ammoniumchloridlösung geht Mercuridiammoniumchlorid in Lösung und graues Quecksilber bleibt ungelöst:



Jodkalium, KJ (J'-ion): Quecksilberjodür, Hg_2J_2 , grüner N., löslich im Ueberschuss der Jodkaliumlösung zu Mercurikaliumjodid unter gleichzeitiger Abscheidung von grauem Quecksilber:



Cyankalium, CNK (CN'-ion): Quecksilber, grauer N., und Quecksilbercyanid, das in Lösung geht:

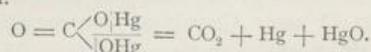


Kalium-, Natriumhydroxyd (OH'-ion): Quecksilberoxydul, Hg_2O , N., schwarz, flockig.



Ammoniak: schwarzer N. von wechselnder Zusammensetzung, besteht aus metallischem Quecksilber und Mercuriaminsalz.

Natriumcarbonat: Mercurocarbonat, Hg_2CO_3 , gelblicher N., färbt sich alsbald grau, unter Zerfall in Quecksilber, Quecksilberoxyd und Kohlendioxyd.

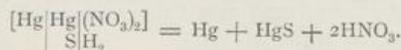


Erhitzen beschleunigt diese Zersetzung.

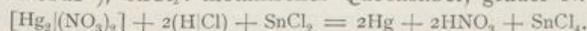
Schwefelsäure H_2SO_4 (SO_4'' -ion): Mercurosulfat, Hg_2SO_4 , N. weiss, krystallisiert, nur wenig löslich in kaltem Wasser.

Kaliumchromat, K_2CrO_4 (CrO_4'' -ion): Mercurochromat, Hg_2CrO_4 , roter N.; nur der durch Kochen hergestellte N. hat die Zusammensetzung Hg_2CrO_4 ; in der Kälte entsteht ein braunes, basisches Chromat von wechselnder Zusammensetzung, das erst beim Erhitzen in feuerrotes neutrales Salz übergeht.

Schwefelwasserstoff, H_2S (S'' -ion): sofort Bildung eines schwarzen N., der aus Quecksilbersulfid, HgS , und metallischem Quecksilber besteht:



Zinnchlorür¹⁾, SnCl_2 : metallisches Quecksilber, grauer N.:



¹⁾ Das Reagens »Zinnchlorür« wird mit Hilfe von verdünnter Salzsäure hergestellt und enthält daher stets freie Säure.

Zweite Gruppe.

Metalle, welche aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff als Sulfide gefällt werden.

Abteilung A.

Metalle, deren Sulfide in Schwefelammonium unlöslich sind: Quecksilber¹⁾, Blei, Kupfer, Wismuth, Cadmium.

Quecksilber = Hg (200); **Mercuriion** = Hg⁺⁺.

Quecksilber.

Quecksilber ist in Salzsäure und in verdünnter Schwefelsäure unlöslich, wird aber von heisser konzentrierter Schwefelsäure, unter Entwicklung von Schwefeldioxyd, zu Mercurio- oder Mercurisulfat gelöst, je nachdem das Metall oder die Säure vorherrscht. Konzentrierte Salpetersäure löst Quecksilber in gleicher Weise zu Mercurio- oder Mercurinitrat und Königswasser zu Mercurichlorid.

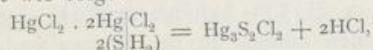
Reaktionen.

Man verwende eine $\frac{1}{2}$ -Quecksilberchloridlösung.

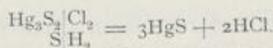
$$1000 \text{ ccm Lösung enthalten } \frac{\text{HgCl}_2}{4} = \frac{270.9}{4} = 67.7 \text{ g HgCl}_2.$$

$$1 \text{ ccm} = 0.05 \text{ g Hg}; 1 \text{ Tropfen} = 0.0025 \text{ g Hg}.$$

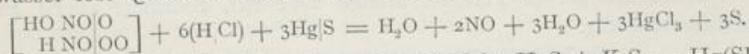
Schwefelwasserstoff: zunächst weisser N., der sich mit mehr H₂S gelb, braun und schliesslich rein schwarz färbt; die weisse Verbindung, welche der Zusammensetzung Hg₃S₂Cl₂ = Cl—Hg—S—Hg—S—Hg—Cl entspricht, entsteht wie folgt:



sie geht durch weitere Einwirkung von H₂S in schwarzes Mercurisulfid über

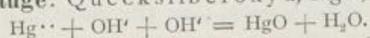


Quecksilbersulfid ist unlöslich in verdünnten Säuren, auch in kochender, mässig verdünnter Salpetersäure²⁾ (Unterschied von andern Schwefelmetallen); hoch konzentrierte Salpetersäure (sp. G. 1.4) führt HgS bei längerem Kochen allmählich in das weisse Quecksilbersulfonitrat, Hg₃S₂(NO₃)₂, über, das schliesslich als Nitrat in Lösung geht. — Königswasser löst Quecksilbersulfid unter Abscheidung von Schwefel:



In Schwefelkalium ist es leicht löslich: HgS + K₂S = Hg(SK)₂, nicht aber in Schwefelammonium.

Kali-, Natronlauge: Quecksilberoxyd, HgO, gelber, amorpher N.



Ist Quecksilberchlorid im Ueberschuss vorhanden, fügt man also Kalilauge in ungenügender Menge hinzu, so entsteht rotbraunes basisches

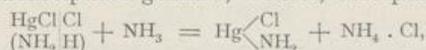
¹⁾ Quecksilber in den Mercuriverbindungen.

²⁾ Um die Unlöslichkeit des HgS in HNO₃ kennen zu lernen, filtriere man den erhaltenen schwarzen N. ab und wasche ihn gründlich mit Wasser aus, bevor man die Salpetersäure zugibt.

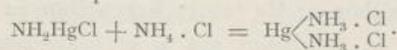
Autenrieth, Qualit. Analyse. 2. Aufl.

Quecksilberchlorid, $\text{Hg}_2\text{OCl}_2 = \text{Cl}-\text{Hg}-\text{O}-\text{Hg}-\text{Cl}$. — Quecksilberoxyd ist in Säuren leicht löslich.

Ammoniak: Quecksilberamidchlorid, $\text{H}_2\text{N.Hg.Cl}$, auch »unschmelzbares Praecipitat« genannt, weisser, amorpher N.:



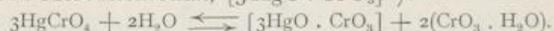
löslich in heisser Ammoniumchloridlösung zu Mercuridiammoniumchlorid, dem »schmelzbaren Praecipitat«:



Der N. ist auch löslich in Mineralsäuren.

Alkalicarbonat: Basisches Mercuricarbonat, $(\text{HgCO}_3 \cdot 3\text{HgO})^1$, rotbrauner N., geht beim Kochen unter Abgabe sämtlicher Kohlensäure in gelbes Quecksilberoxyd über.

Kaliumchromat: Mercurichromat, HgCrO_4 , gelber N., färbt sich alsbald orangerot, besonders rasch beim Kochen, unter Bildung von basischem Mercurichromat, $[3\text{HgO} \cdot \text{CrO}_3]^2$:

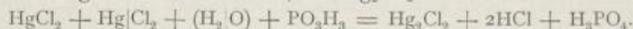


Es existiert nur dieses eine basische Chromat³).

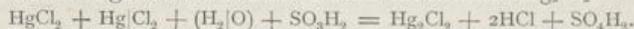
Jodkalium: Quecksilberjodid, HgJ_2 , scharlachroter N., leicht löslich im Ueberschuss des Jodkaliums zu Quecksilberjodidkalium $[\text{HgJ}_4]\text{K}_2$, das mit Kali- oder Natronlauge kein Quecksilberoxyd liefert; es muss daher hauptsächlich in $[\text{HgJ}_4]^-$ -Anionen und 2K^+ -ionen gespalten sein. — Wenige Mercuriionen müssen in der Lösung vorhanden sein, denn Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fallen aus ihr schwarzes Quecksilbersulfid.

Viele **Reduktionsmittel** reduzieren Quecksilberchlorid zu Chlorür (Hg_2Cl_2) oder zu metallischem Quecksilber.

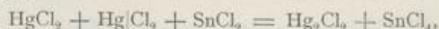
a. **Phosphorige Säure**, H_3PO_3 , reduziert, langsam in der Kälte, rascher beim gelinden Erwärmen, zu Hg_2Cl_2 :



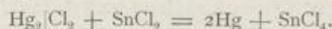
b. **Schweflige Säure** reduziert beim Kochen zu Hg_2Cl_2 :



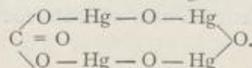
c. **Zinnchlorür**, in geringer Menge zugesetzt, reduziert zuerst zu Quecksilberchlorür.



das auf weiteren Zusatz von Zinnchlorür, besonders beim Erwärmen, in graues Metall übergeht:



¹) Die Konstitutionsformel dieser Verbindung wird die folgende sein:

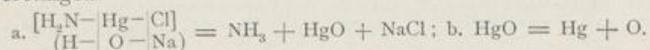


²) Seine Strukturformel dürfte die folgende sein: $\begin{array}{c} \text{O} - \text{Hg} - \text{O} \\ \diagup \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{CrO}_3 \quad \quad \quad \text{Hg} \\ \diagdown \quad \quad \quad \diagup \\ \text{O} - \text{Hg} - \text{O} \end{array}$

³) Alvin J. Cox, Z. f. anorg. Chem. Bd. 40, 146.

Kupfer: Bringt man einen Tropfen Quecksilberchloridlösung auf ein blankes Kupferblech, so bildet sich an der betreffenden Stelle ein grauer Fleck, der, nach dem Abwaschen mit kaltem Wasser, beim Reiben mit einem Tuche Silberglanz annimmt; Bildung von Kupferamalgam. — Auch **Zink** und **Eisen** fällen metallisches Quecksilber aus dessen Salzlösungen: $\text{HgCl}_2 + \text{Fe(Zn)} = \text{Hg} + \text{FeCl}_2 \cdot (\text{ZnCl}_2)$.

Glühen mit Soda oder Natronkalk. Wird ein trockenes Gemisch aus einem Mercurio- oder Mercurisalz mit wenig Natronkalk oder Soda in einem Glühröhrchen erhitzt, so erhält man ein graues, aus feinen Quecksilbertröpfchen bestehendes Sublimat; diese lassen sich durch Reiben mit einem Glasstabe zu einem glänzenden Quecksilberkugeln vereinigen.



Kupfer = Cu (63,6); Cupriion = Cu⁺, Cuproion = Cu²⁺. Kupfer.

Kupfer ist ein rotes Metall, das im blanken Zustande sich in Salzsäure nicht löst, während es von Salpetersäure und von heisser konzentrierter Schwefelsäure, in diesem Falle unter Entwicklung von Schwefeldioxyd, gelöst wird. Verdünnte Schwefelsäure wirkt auf Kupfer nicht ein.

Reaktionen.

Man verwende eine $\frac{n}{2}$ - Kupfersulfatlösung.

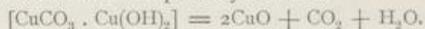
1000 ccm Lösung enthalten $\frac{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{4} = \frac{249,76}{4} = 62,44 \text{ g } (\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$.
 1 ccm = 0,0159 g Cu; 1 Tropfen = 0,0008 g Cu.

Schwefelwasserstoff: Kupfersulfid, CuS, schwarzer N., löslich in heisser, mässig verdünnter Salpetersäure unter Schwefelabscheidung (s. S. 93) und in Cyankaliumlösung, in diesem Falle zu farblosen Kaliumcuprocyaniden wie zu $[\text{Cu}_2(\text{CN})_4]\text{K}_2$ bis $[\text{Cu}_2(\text{CN})_6]\text{K}_6$. Auch in gelbem Schwefelammonium ist CuS in erheblicher Menge löslich. Wird Schwefelkupfer in der Kälte und in neutraler oder schwach saurer Lösung gefällt, so gibt es hellbraun bis schwarzbraun gefärbte colloïdale Lösungen; will man dies vermeiden, vielmehr das Hydrosol des CuS in sein Hydrol überführen, so versetzt man die betreffende Kupfersalzlösung mit ziemlich viel verdünnter Salzsäure und leitet in die heisse Lösung unter Umschütteln Schwefelwasserstoff ein. Auf diese Weise erhält man CuS in grossen, leicht filtrierbaren, schwarzen Flocken. (Vergl. »Kolloïdale Lösungen«.)

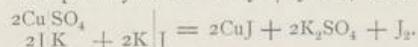
Kali-, Natronlauge: Kalt: Kupferhydroxyd, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, blauer, gallertiger N., heiss gefällt: Kupferoxyd, CuO, schwarzer N.; ersteres geht beim Kochen mit Wasser in schwarzes Kupferoxyd über. — Viele organische Stoffe, wie Weinsäure, Traubenzucker, Glycerin, verhindern die Fällung des Kupfers durch Alkalilaugen, indem man hierbei meist tiefblau gefärbte Lösungen erhält; aus einer alkalischen Kupferlösung, die Traubenzucker enthält, wird beim Erhitzen rotes Kupferoxydul, Cu_2O , ausgeschieden.

Ammoniak in geringer Menge zugesetzt: hellblauer N. von basischem Kupfersulfat, der sich in überschüssigem Ammoniak mit tiefblauer Farbe zu komplexen Cupriammoniumsalsen löst; fügt man zu dieser Lösung viel Alkohol, so fällt ein violettblauer, krystallinischer Niederschlag der Zusammensetzung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ¹⁾ aus. — Der aus Kupferchlorid und Ammoniak zuerst entstehende Niederschlag ist grünlich gefärbt, löst sich im Ueberschuss des letzteren ebenfalls mit blauer Farbe auf. — Es lassen sich auch Cuprihexamminsalze mit 6 Mol. NH_3 darstellen; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ z. B. entsteht beim Ueberleiten von Ammoniakgas über trockenes Kupferchlorid, CuCl_2 . (Vergl. den Abschnitt über Complexsalze.

Alkalicarbonat: Basisches Kupfercarbonat, $[\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2]$ ²⁾, grünblauer, flockiger N., geht beim Aufkochen der Flüssigkeit, besonders wenn überschüssiges Alkalicarbonat vorhanden ist, unter Abgabe von CO_2 und H_2O , in schwarzes Kupferoxyd über:

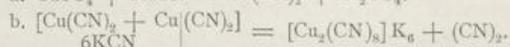


Jodkalium: Kupferjodür $\text{CuJ} + \text{Jod}$, braun gefärbter N.



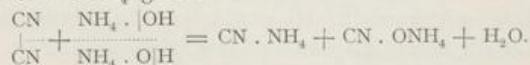
Das Kupferjodür wird frei von Jod, also rein weiss erhalten, wenn man schweflige Säure zufügt: $\text{J}_2 + (\text{H}_2\text{O}) + \text{SO}_2\text{H}_2 = 2\text{HJ} + \text{H}_2\text{SO}_4$.

Cyankalium, in geringer Menge: Kupfercyanid, $\text{Cu}(\text{CN})_2$, grünelber N., löslich im Ueberschusse des Cyankaliums zu farblosem Kaliumcuprocyanid unter Freiwerden von Dicyan:

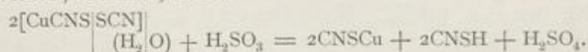


Kaliumcuprocyanid der Zusammensetzung $[\text{Cu}_2(\text{CN})_8]\text{K}_6$ wird durch Schwefelwasserstoff nicht zersetzt.

Versetzt man eine blaue ammoniakalische Cuprisalzlösung mit überschüssigem KCN, so tritt unter Entfärbung der Lösung in derselben Weise Reaktion ein; Dicyan wird aber nicht frei, sondern vom Ammoniak zu Cyanammonium, $\text{CN} \cdot \text{NH}_3$ und cyansaurem Ammonium, $\text{CN} \cdot \text{ONH}_2$ gelöst:



Rhodankalium, $\text{CN} \cdot \text{SK}$ (CNS^- -ion): Kupferrhodanid, $\text{Cu}(\text{CNS})_2$, schwarzer N., geht auf Zusatz von schwefliger Säure in weisses Kupferrhodanür, CuCNS , über:

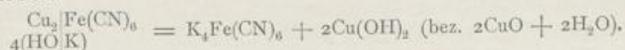


¹⁾ Das so dargestellte Complexsalz wurde früher unter dem Namen »Cuprum sulfuricum-ammoniatum« arzneilich angewandt.

²⁾ Konstitutionsformel: $\begin{array}{c} \text{O} - \text{Cu} - \text{OH} \\ \text{C} = \text{O} \\ \text{O} - \text{Cu} - \text{OH} \end{array} = [\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2].$

Fügt man gleich zu Anfang schweflige Säure zu, so erhält man direkt weisses Kupferrhodanür.

Ferrocyankalium, $K_4Fe(CN)_6$, $(Fe(CN)_6)^{4-}$ -ion: Ferrocyan-
kupfer, $Cu_2Fe(CN)_6$, braunroter N., unlöslich in Wasser und verdünnten
Säuren, löslich in Ammoniak mit blauer Farbe. — Wie alle unlöslichen
Ferrocyanide wird auch Ferrocyan kupfer durch Alkalilaugen zersetzt:
in der Kälte wird hierbei blaues $Cu(OH)_2$, kochend heiss schwarzes CuO
abgeschieden:



Eisen überzieht sich mit rotem metallischem Kupfer:



Wismuth = Bi (208.5); **Wismuthion** = $Bi \cdots$.

Wismuth.

Wismuth ist ein rötlichweisses, bei mittlerer Temperatur sprödes Metall,
löslich in Salpetersäure, unlöslich in Salzsäure und in kalter Schwefelsäure. Es bildet
zwei Oxyde, nämlich Bi_2O_3 , Wismuthtrioxyd, ein Basenanhydrid, und Bi_2O_5 , Wismuth-
pentoxyd, ein Säureanhydrid. Die Wismuthsalze sind Abkömmlinge von Bi_2O_3 .

Reaktionen.

Man verwende eine $\frac{n}{2}$ - Wismuthnitratlösung ¹⁾.

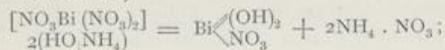
1000 ccm Lösung enthalten $\frac{Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O}{6} = \frac{484.6}{6} = 80.8 \text{ g } [Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O]$

1 ccm = 0.0392 g Bi; ein Tropfen = 0.002 g Bi.

Schwefelwasserstoff: Wismuthtrisulfid, Bi_2S_3 , braunschwarzer
N., löslich in heisser konzentrierter Salzsäure und in kochender, mässig
verdünnter Salpetersäure unter Schwefelabscheidung (s. S. 93).

Kali-, Natronlauge: Wismuthhydroxyd, $Bi(OH)_3$, weisser,
amorpher N., unlöslich im Ueberschuss der Alkalilaugen, löslich in Säuren.

Ammoniumhydroxyd: Basisches Salz, wie $Bi(OH)_3(NO_3)$, kein
reines $Bi(OH)_3$, weisser N.,



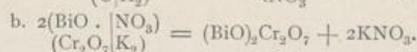
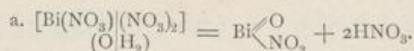
löslich in Säuren.

Alkalicarbonat: Basisches Wismuthcarbonat von wechseln-
der Zusammensetzung, weisser N., löslich in Säuren.

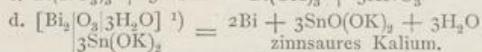
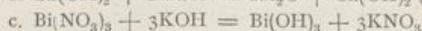
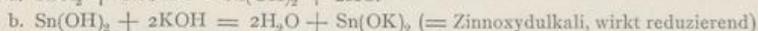
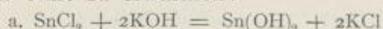
Natriumphosphat: Wismuthphosphat, $BiPO_4$, weisser N., fast
unlöslich in verdünnter Salpetersäure, schwer löslich in Salzsäure.

Kaliumbichromat, $K_2Cr_2O_7$ ($Cr_2O_7^{2-}$ -ion), im Ueberschusse ange-
wandt: Bismuthydichromat, $(BiO)_2Cr_2O_7$, gelber, krystallinischer
N., fast unlöslich in Wasser und Alkalilaugen, löslich in Salz- und Salz-
petersäure, nicht aber in Chromsäure. — Das einwertige Radikal (BiO)
nennt man Bismuthyl.

¹⁾ Diese Lösung enthält freie Salpetersäure, was beim Anstellen der
Wismuthproben zu berücksichtigen ist.



Zinnchlorür und überschüssige Alkalilauge: metallisches Wismuth, schwarzer N.; man versetze einige ccm Zinnchlorürlösung mit so viel Natronlauge, dass der zuerst sich bildende Niederschlag $\text{Sn}(\text{OH})_2$ wieder in Lösung geht und füge dann die Wismuthsalzlösung zu, und zwar ohne zu erwärmen:



Wasser: hydrolytische Spaltung der Wismuthsalze unter Bildung von basischen Salzen, die sich hierbei als weisse Niederschläge ausscheiden:



Das durch Wasser gefällte Wismuthoxychlorid (BiOCl) wird von Salzsäure wieder zu BiCl_3 gelöst; diese Reaktion ist somit eine umkehrbare. Je mehr Wasser zugegen und je höher die Temperatur ist, desto vollständiger ist die Fällung des Wismuths als basisches Salz. — Im Unterschiede zum Antimonoxychlorid, SbOCl , ist Wismuthoxychlorid in Weinsäurelösung unlöslich.

Zink: metallisches Wismut, N., glänzende Krystallblättchen.

Cadmium.

Cadmium = Cd (112.4); Cadmiumion = Cd⁺⁺.

Cadmium ist ein duktiles, silberweisses Metall, langsam löslich in verdünnter Salzsäure und in Schwefelsäure unter Entwicklung von Wasserstoff, leicht löslich in Salpetersäure.

Reaktionen.

Man verwende eine $\frac{n}{2}$ - Cadmiumchloridlösung.

$$1000 \text{ ccm Lösung enthalten } \frac{\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{4} = \frac{219.3}{4} = 54.8 \text{ g } (\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}).$$

$$1 \text{ ccm} = 0.0281 \text{ g Cd}; 1 \text{ Tropfen} = 0.0014 \text{ g Cd}.$$

Schwefelwasserstoff: Cadmiumsulfid, CdS , N., gelb, löslich in heisser verdünnter Salpetersäure unter Schwefelabscheidung, in viel Salzsäure und in kochender verdünnter Schwefelsäure (Unterschied von Kupfersulfid), unlöslich in Schwefelammonium und in Cyankaliumlösung. — Aus stark salz- oder salpetersaurer, zumal heisser Lösung wird Cadmium durch H_2S entweder gar nicht oder nur unvollständig gefällt. Nimmt man zur Fällung Schwefelammonium, so erhält man meist kolloidal gelöstes Schwefelcadmium, also gelb gefärbte, nicht klare Filtrate; durch Zusatz von viel Ammoniumchloridlösung und gleichzeitiges Erwärmen

¹⁾ $2\text{Bi}(\text{OH})_3 = [\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$.

wird das Hydrosol des Schwefelcadmiums in sein Hydrogel übergeführt und dadurch ein klares Filtrat erhalten.

Kali-, Natronlauge: Cadmiumhydroxyd, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, weisser N., unlöslich im Ueberschuss des Fällungsmittels, löslich in Säuren.

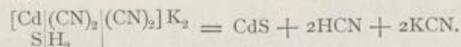
Ammoniumhydroxyd: $\text{Cd}(\text{OH})_2$, löslich in überschüssigem Ammoniak zu komplexen Cadmiumammoniumverbindungen; verdünnt man eine derartige Lösung mit viel Wasser und kocht auf, so scheidet sich $\text{Cd}(\text{OH})_2$ wieder aus.

Alkalicarbonat sowie **Ammoniumcarbonat:** Basisches Cadmiumcarbonat von wechselnder Zusammensetzung, weisser, flockiger N., unlöslich im Ueberschuss, löslich in heisser Cyankaliumlösung.

Cyankalium: Cadmiumcyanid, $\text{Cd}(\text{CN})_2$, N. (a.), weiss, amorph, löslich im Ueberschuss des Cyankaliums zu Kaliumcadmiumcyanid (b.):



aus dieser Lösung fällen Alkalilaugen, Ammoniak und Alkalicarbonate kein Cadmium, dagegen scheidet Schwefelwasserstoff gelbes Cadmiumsulfid ab:



Zink: metallisches Cadmium, glänzende Krystalle.

Abteilung B.

Elemente, deren Sulfide in Schwefelammonium zu Sulfosalzen löslich sind:

Arsen, Antimon, Zinn, Gold, Molybdän, Platin (Wolfram).

Arsen = As (75).

Arsen.

Arsen bildet mit Sauerstoff zwei Oxyde, das Arsentrioxyd oder Arsenigsäureanhydrid As_2O_3 und das Arsenpentoxyd oder Arsenensäureanhydrid As_2O_5 ; beide Oxyde sind ausgesprochene Säureanhydride, nämlich die Anhydride von arseniger Säure AsO_3H_3 und Arsensäure AsO_4H_3 .

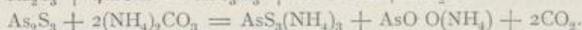
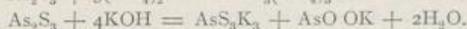
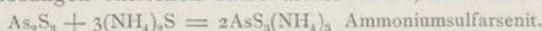
A. **Arsenige Säure**, $\text{As}(\text{OH})_3$, ist als solche bis jetzt nicht isoliert worden; die wässrige Lösung des Arsentrioxyds, auch weisser Arsenik genannt, reagiert schwach sauer und enthält demnach eine wenig dissoziierte Säure, die aus dem Arsentrioxyd unter Aufnahme von Wasser entstanden ist: entweder AsO_3H_3 oder die Metaarsenige Säure $\text{As} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$. Die arsenigsauren Salze, Arsenite genannt, leiten sich fast ausnahmslos von diesen beiden Säuren ab. — Mit Ausnahme der Alkaliarsenite sind die arsenigsauren Salze in Wasser unlöslich; aber alle werden von Mineralsäuren gelöst.

Reaktionen.

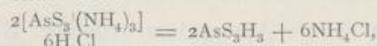
Man verwende eine etwa 10%ige Lösung von arsenigsaurem Kalium.

Schwefelwasserstoff in salzsaurer Lösung: Arsentrisulfid, As_2S_3 , gelber, flockiger N., löslich in Schwefelammonium, Kali-, Natronlauge, Ammoniak und Ammoniumcarbonatlösung; beim Ansäuern dieser Lösungen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure fällt wieder Schwefel-

arsen aus. Arsentrisulfid verhält sich hierbei wie das Anhydrid einer Sulfosäure, nämlich der sulfarsenigen Säure, AsS_3H_3 ; bei all diesen Lösungen entstehen Salze dieser Säure, die Sulfarsenite:



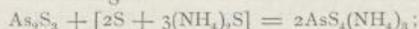
Säuert man derartige Lösungen von Sulfarseniten an, so wird zunächst sulfarsenige Säure frei:



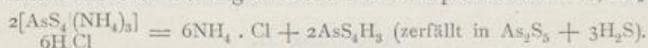
welche, als nicht existenzfähig, sofort in Arsentrisulfid und Schwefelwasserstoff zerfällt: $2[\text{AsS}_3\text{H}_3] = \text{As}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{S}^1$.

In dieser Weise werden alle Sulfosalze durch verdünnte Salz- oder Schwefelsäure zersetzt: unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff werden die entsprechenden »Sulfoanhydride« (Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , SnS_2) gefällt.

Nimmt man zum Lösen des Arsentrisulfids viel gelbes Schwefelammonium und erwärmt, so geht es als Ammoniumsalz der Sulfarsensäure, AsS_4H_3 , in Lösung:

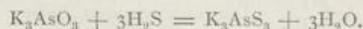


beim Ansäuern dieser Lösung fällt dann Arsenpentasulfid, As_2S_5 , aus:

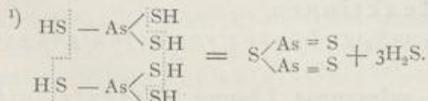


Sättigt man eine wässrige Lösung von weißem Arsenik mit Schwefelwasserstoff, so färbt sie sich goldgelb, ohne dass sich ein Niederschlag bildet; die so entstandene Lösung von kolloidalem Schwefelarsen kann in verschlossenem Gefäß²⁾ längere Zeit aufbewahrt und auch gekocht werden, ohne dass sich ein Niederschlag bildet; fügt man aber einige Tropfen irgend eines Elektrolyten (HCl , H_2SO_4 , NaCl , MgSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) zu, so fällt sofort gelbes, flockiges Arsentrisulfid aus: Das Hydrosol geht in das Hydrogel über. Vergl. »Kolloidale Lösungen«.

Auch in den wässrigen Lösungen der arsenigsäuren Alkalien erzeugt Schwefelwasserstoff keinen N.; hierbei entstehen die entsprechenden sulfarsenigsäuren Salze, welche in Wasser ebenfalls löslich sind:



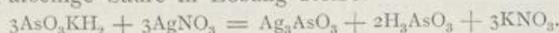
Silbernitrat: Trisilberarsenit, Ag_3AsO_3 , gelber, flockiger N., leicht löslich in Ammoniak und in Salpetersäure. — Führt man den Ver-



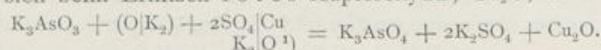
²⁾ Eine derartige Lösung, die Verfasser vor etwa 2 Jahren hergestellt hat, ist in verschlossener Flasche vollkommen klar geblieben, ein Bodenkörper hat sich nicht gebildet.

such mit Kaliummetarsenit, $\text{AsO} \cdot \text{OK}$, das sich in wässriger Lösung wie Monokaliumorthoarsenit $\text{As} \begin{matrix} \diagup \text{OK} \\ \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$ verhält, aus, so

ist die Fällung des Arsens keine vollständige, da ein Teil desselben als arsenige Säure in Lösung bleibt:

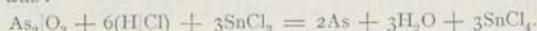


Kupfersulfat. Versetzt man eine Lösung von Arsenik oder einem Alkaliarsenit erst mit Kalilauge, dann tropfenweise mit verdünnter Kupfersulfatlösung, so erhält man beim Umschütteln eine blau gefärbte Lösung, aus der sich beim Erhitzen rotes Kupferoxydul, Cu_2O , abscheidet:



Diese Reaktion ist für arsenige Säure nicht charakteristisch, da auch andere Reduktionsmittel, wie Traubenzucker, unter denselben Bedingungen Kupferoxydul zur Abscheidung bringen. — Arsensäure gibt diese Probe nicht.

Zinnchlorür ²⁾). Versetzt man eine mit Chlorwasserstoff gesättigte Zinnchlorürlösung mit wenig Arsenik oder einem Arsenit, so färbt sich das Gemisch alsbald braun und nach einiger Zeit scheidet sich schwarzes Arsen aus:



Auch Arsensäure und arsensaure Salze geben diese Probe; Erhitzen beschleunigt den Eintritt der Reaktion.

B. Arsensäure, AsO_4H_3 ; Arseniation = AsO_4''' .

Arsensäure, eine ziemlich starke, dreibasische Säure, verhält sich beim Erhitzen ähnlich wie die Phosphorsäure, indem sie unter Abspaltung von Wasser erst in Pyroarsensäure, $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$, dann in Metaarsensäure, HAsO_3 , übergeht. Von ihren Salzen, den Arseniaten, sind nur die der Alkalien wasserlöslich, alle übrigen sind es nicht, werden aber leicht von Mineralsäuren gelöst.

Konstitutionsformel der Arsensäure: $\text{O} = \text{As} \begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$

Reaktionen.

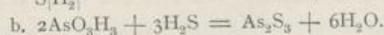
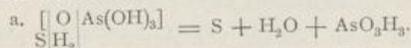
Man verwende eine $\frac{n}{i}$ - Kaliumarseniatlösung.

$$1000 \text{ ccm Lösung enthalten } \frac{\text{KHAso}_4}{3} = \frac{180,2}{3} = 60,1 \text{ g KHAso}_4.$$

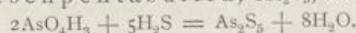
¹⁾ $2\text{KOH} = \text{K}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$; der Einfachheit halber ist H_2O aus der Formel weggelassen.

²⁾ Man verwende für diese Probe, die Bettendorff'sche Arsenprobe, eine Lösung, welche nach dem »Arzneibuch«, IV. Ausgabe, hergestellt ist: »5 T. krystallisiertes Zinnchlorür werden mit 1 T. Salzsäure zu einem Brei angerührt und letzterer vollständig mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Die hierdurch erzielte Lösung wird nach dem Absetzen durch Asbest filtriert.« Blassgelbliche, lichtbrechende, stark rauchende Flüssigkeit.

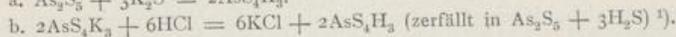
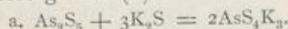
Schwefelwasserstoff in salzsaurer Lösung, kalt eingeleitet, ruft zunächst keine Veränderung hervor; allmählich trübt sich die Flüssigkeit milchigweiss, indem unter Schwefelabscheidung die Arsensäure zu arseniger Säure reduziert wird (a); diese wird dann durch weiteres Einleiten von Schwefelwasserstoff langsam als Trisulfid ausgefällt (b); durch Erwärmen wird diese Reaktion wesentlich beschleunigt:



Leitet man aber in die, viel konzentrierte Salzsäure enthaltende, Arsensäurelösung rasch H_2S in der Kälte ein, so fällt alles Arsen als gelbes Arsenpentasulfid, As_2S_5 , aus:

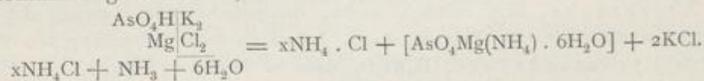


Arsenpentasulfid ist wie Arsentrisulfid in Salzsäure, selbst kochender, unlöslich, wird aber von Alkalilaugen, Ammoniumcarbonat und Schwefelalkalien zu Sulfarseniaten gelöst (a) und aus diesen Lösungen beim Ansäuern mit Salz- oder Schwefelsäure wieder unverändert gefällt (b).



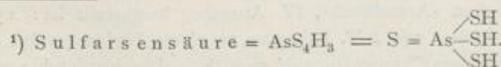
Silbernitrat: Trisilberarseniat, Ag_3AsO_4 , roter N., leicht löslich in Ammoniak und in Salpetersäure.

Magnesiummischung²⁾: Magnesiumammoniumarseniat, $\text{AsO}_4\text{Mg}(\text{NH}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, weisser, krystallinischer N., sehr wenig löslich in ammoniakhaltigem Wasser, leicht löslich in Säuren.



Uranylacetat, $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{UO}_2$: Uranylarseniat, $\text{AsO}_4\text{H}(\text{UO}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, gelblichgrüner, amorpher N., fast unlöslich in Essigsäure, löslich in Mineralsäuren; bei Gegenwart von Ammoniumsalzen und Natriumacetat fällt Uranylammoniumarseniat, $\text{AsO}_4(\text{NH}_4)(\text{UO}_2)$, aus.

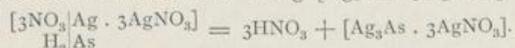
Ammoniummolybdatreagens: In der Kälte keine Fällung, bei gelindem Erwärmen Gelbfärbung des Gemisches, beim Aufkochen gelber krystallinischer Niederschlag von arsenmolybdänsaurem Ammonium $[\text{AsO}_4(\text{MoO}_3)_3(\text{NH}_4)_3]$, unlöslich in Salpetersäure, löslich in Ammoniak, aus dieser Lösung beim Ansäuern mit Salpetersäure wieder fällbar; auch erheblich löslich in den Lösungen der Alkaliarseniate, daher muss beim Ausfällen der Arsensäure das Reagens im Ueberschuss angewandt werden.



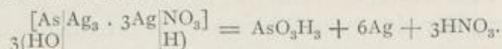
²⁾ Eine klare Mischung aus Magnesiumsalz, z. B. MgCl_2 , Ammoniumchlorid und Ammoniak.

Allgemeine Arsenproben.

Arsenprobe von Gutzeit. Man bringe einige Stückchen arsenfreies Zink, verdünnte Schwefelsäure und eine Spur irgend einer arsenhaltigen Substanz¹⁾ in ein Reagensglas, verschliese dieses lose mit einem Baumwollpfropf und halte ein mit konzentrierter Silbernitratlösung (1 + 1) befeuchtetes Papier über die Oeffnung; dieses färbt sich alsbald citronengelb durch die aus dem Arsenwasserstoff mit Silbernitrat entstandene Molekulverbindung $[Ag_3As \cdot 3AgNO_3]$

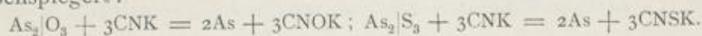


Betupft man den gelben Fleck mit Wasser, so färbt er sich durch ausgeschiedenes Silber schwarz:



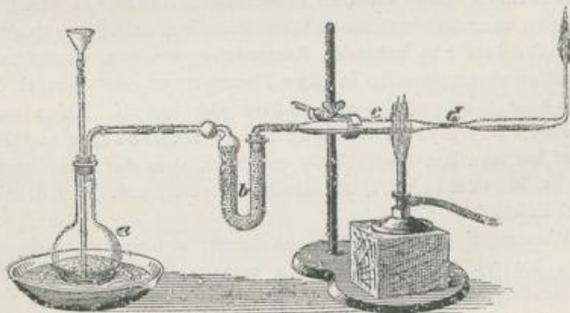
Sehr empfindliche, aber nicht charakteristische Probe auf Arsen bzw. Arsenwasserstoff, da auch Phosphorwasserstoff, PH_3 und Antimonwasserstoff, SbH_3 , mit dem »Silberpapier« ganz ähnliche Färbungen geben.

Glühen mit Kohle oder Cyankalium (KCN): Alle arsenhaltigen Verbindungen liefern hierbei als Sublimat einen glänzenden, schwarzen »Arsenspiegel«:



Der Arsennachweis nach Marsh. Entwickelt man im Apparat von Marsh, dessen Zusammensetzung aus nebenstehender Abbildung zu erschen ist, aus Zink und reiner verd. Schwefelsäure Wasserstoff und fügt dann eine Spur einer arsenhaltigen Substanz hinzu, so mischt sich dem Wasserstoff Arsenwasserstoff bei, welcher auf dreifachem Wege nachgewiesen werden kann:

Fig. 3.



Apparat von Marsh zum Arsen- und Antimon-Nachweis.
a. Entwicklungsflasche; b. Chlorcalciumröhre; c. Kaliglasröhre; d. Arsenspiegel.

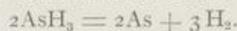
¹⁾ Aber kein Schwefelarsen.

1. **Arsenflecke.** Entzündet man das ausströmende Gasgemisch und hält in die Flamme eine kalte, trockne Porzellanschale (oder den Deckel eines Porzellantiegels), so bilden sich auf dem Porzellan braunschwarze, glänzende Flecken von Arsen, die in Natriumhypochlorit leicht löslich sind:



Durch die kalte Porzellanschale wird die Temperatur der Flamme so erniedrigt, dass nur der Wasserstoff, nicht aber das Arsen verbrennt: $2\text{AsH}_3 + 3\text{O} = 2\text{As} + 3\text{H}_2\text{O}$.

2. **Arsenspiegel.** Erhitzt man die Kaliglasröhre des Apparates vor der verengten Stelle zur starken Rotglut, so bildet sich, infolge der Zersetzung des Arsenwasserstoffs in seine Elemente, hinter dem erhitzten Teile der Röhre ein glänzender, schwarzer Anflug von Arsen, der sich beim Erhitzen leicht verschieben lässt:



3. Leitet man das Gasgemisch aus Wasserstoff und Arsenwasserstoff in eine Silbernitratlösung, so entsteht ein schwarzer Niederschlag von met. Silber, und in der abfiltrierten Flüssigkeit lässt sich durch tropfenweises Hinzufügen von Ammoniak, d. h. durch genaue Neutralisation der Flüssigkeit, der gelblichweisse Niederschlag von Silberarsenit hervorrufen:



Beim Operieren mit dem Marsh'schen Apparat hat man folgende Vorsichtsregeln zu beobachten:

1. Man hat sich zunächst davon zu überzeugen, dass der Apparat dicht ist, dies ist der Fall, wenn beim Schliessen der Oeffnung der Kaliröhre mit dem Finger die Flüssigkeit der Entwicklungsflasche in der Sicherheitsröhre in die Höhe steigt und zwar entsprechend der Gasentwicklung.
2. Der Wasserstoff muss vor dem Entzünden möglichst frei von Luft sein; man sammelt zur Untersuchung desselben in einem trocknen, umgestülpten, senkrecht zu haltenden Reagensglas von dem ausströmenden Gase auf und entzündet dasselbe in einer Flamme; verbrennt hierbei der Wasserstoff ohne Detonation, so kann der aus der Röhre ausströmende Wasserstoff ohne jede Gefahr einer Explosion entzündet werden.
3. Hierauf hat man den Nachweis zu erbringen, dass der Wasserstoff arsenfrei ist, indem man prüft, ob derselbe keine Arsenflecke und keinen Arsen Spiegel liefert.

Ist der Wasserstoff vollständig frei von Arsen, so bringt man die zu prüfende Substanz, die keine Salpetersäure enthalten darf, in kleinen Portionen in die Entwicklungsflasche.

Erwärmt sich die Entwicklungsflasche zu sehr, so ist sie durch Einstellen in eine Schale mit kaltem Wasser zu kühlen, damit nicht etwa bei zu stürmischer Wasserstoffentwicklung Schwefelsäure zu Schwefelwasserstoff reduziert wird, der zu Trugschlüssen Anlass geben könnte.

¹⁾ Unter Umständen entsteht auch Arsensäure.

Antimon = Sb (120. 2).

A. Antimontrioxyd, Sb_2O_3 und antimonige Säure, SbO_3H_3 .

Dem Antimontrioxyd entsprechen drei Hydrate, die als sehr schwache Säuren nur wenig beständig sind, nämlich die orthoantimonige Säure, SbO_3H_3 , pyroantimonige Säure, $O \begin{smallmatrix} \text{Sb}(\text{OH})_2 \\ \text{Sb}(\text{OH})_2 \end{smallmatrix} = H_4Sb_2O_5$ und metantimonige Säure, $Sb \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$; nur von der letzteren Säure leiten sich einige sehr wenig beständige Salze wie SbO_3Na ab, die aber schon durch die Kohlensäure der Luft zersetzt und durch kochendes Wasser hydrolytisch gespalten werden:

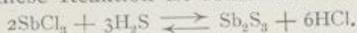


Verschiedene Antimonverbindungen wie der Brechweinstein enthalten die einwertige Antimonylgruppe (SbO).

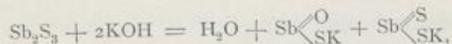
Reaktionen.

Man verwende eine etwa 10%ige Lösung von Antimonchlorür ($SbCl_3$) in stark verdünnter Salzsäure.

Schwefelwasserstoff, in verdünnt-salzsaurer Lösung: Antimontrisulfid, Sb_2S_3 , orangeroter, flockiger N., löslich in heisser konzentrierter Salzsäure; diese Reaktion ist somit eine umkehrbare:



Antimontrisulfid ist ferner löslich in Schwefelammonium, und zwar je nachdem dieses wenig oder stark gelb gefärbt ist zu Ammoniumsulfantimonit, $SbS_3(NH_4)_3$ ¹⁾ oder Ammoniumsulfantimoniat, $SbS_4(NH_4)_3$; Salzsäure fällt aus diesen Lösungen Sb_2S_3 bzw. Sb_2S_5 (s. S. 104). — In Kali- oder Natronlauge ist Sb_2S_3 zu Sulfosalz und Oxysulfosalz löslich:



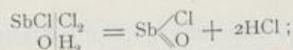
in Ammoniak und Ammoniumcarbonatlösung ist es unlöslich.

Kali-, Natronlauge, Ammoniak, Alkalicarbonate: Antimonige Säure, Antimonhydroxyd, SbO_3H_3 , weisser, amorpher N., löslich in Kali- und Natronlauge:

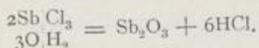


Es geht unter Verlust von Wasser leicht in Antimontrioxyd über:

Wasser zersetzt Antimonchlorür unter Abscheidung von weissem Antimonoxychlorid:

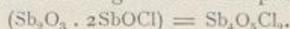


ist sehr viel Wasser vorhanden, so entsteht auch Antimontrioxyd:

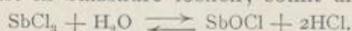


¹⁾ In festem Zustande ist nur das Sulfmetantimonit $Sb \begin{smallmatrix} \text{SNH}_4 \\ \text{S} \end{smallmatrix}$ dargestellt worden.

Ein Gemenge beider Substanzen ist das früher unter dem Namen **Algarotpulver** arzneilich angewandte Präparat

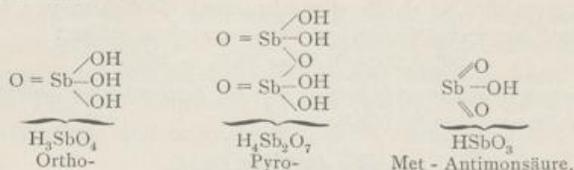


Antimonoxychlorid ist in Salzsäure löslich; somit umkehrbare Reaktion:



B. Antimonpentoxyd, Sb_2O_5 und Antimonsäure, H_3SbO_4 .

Wie vom Phosphorpentoxyd leiten sich auch vom Antimonpentoxyd drei Säuren ab, nämlich:

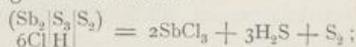


Diese drei Säuren, als solche dargestellt, sind sehr schwache Säuren, deren Salze durch Wasser weitgehend hydrolytisch gespalten werden; die meisten der antimonsauren Salze leiten sich von der Meta- und der Pyroantimonsäure ab.

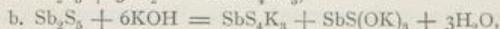
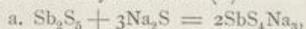
Reaktionen.

Man verwende eine gesättigte Lösung von antimonsaurem Kalium.

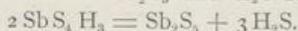
Schwefelwasserstoff, in verdünnt-salzsaurer Lösung: Antimonpentasulfid, Sb_2S_5 , N., orangerot, flockig, löslich in heisser starker Salzsäure zu Antimontrichlorid unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel:



ferner löslich in Schwefelalkalien zu Sulfantimoniat (a) und in Alkalilauge zu Sulfosalz und Oxysulfosalz (b):

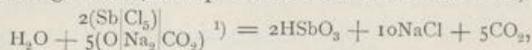


unlöslich in Ammoniumcarbonat (Unterschied von As_2S_3 und As_2S_5). Aus den Lösungen der Sulfantimoniate machen verdünnte Säuren Sulfantimonsäure frei, die sofort in Sb_2S_5 und H_2S zerfällt:



Mineralsäuren scheiden Antimonsäure als weissen, amorphen N. ab, löslich in heisser, mässig verdünnter Salzsäure zu Antimonpentachlorid, SbCl_5 .

Kali-, Natronlauge, Ammoniak, Alkalicarbonat fallen aus Antimonpentachloridlösung weisse, amorphe Metaantimonsäure, HSbO_3 ;



löslich in überschüssiger Alkalilauge zu SbO_3K , nicht aber in Ammoniak.

¹⁾ Na_2CO_3 kann $(\text{ONa}_2\text{CO}_2)$ geschrieben werden.

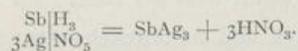
Jodwasserstoff, $KJ + HCl$: Abscheidung von Jod, das mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff erkannt wird:



Unterschied von Antimontrioxyd.

Metalle, wie Eisen, Zink, Zinn: Antimon, N., schwarz, amorph, unlöslich in kalter konzentrierter Salzsäure, löslich in Königswasser zu $SbCl_5$; Salpetersäure oxydiert zu Antimonsäure, H_3SbO_4 , löslich in Weinsäurelösung.

Wasserstoff in statu nascendi in saurer Flüssigkeit macht aus antimonhaltigen Substanzen, sowohl aus Tri- als auch aus Pentoxydverbindungen des Antimons, Antimonwasserstoff SbH_3 frei, der im Apparate von Marsh entwickelt und nachgewiesen werden kann, nämlich durch Erzeugung von Antimonflecken und Antimonspiegel sowie mit Hilfe von Silbernitrat (s. S. 107). — Entzündet man den aus dem Apparate entweichenden Antimonwasserstoff, so verbrennt er mit grünllicher Flamme zu Wasser und Antimontrioxyd. Hält man in diese Flamme eine kalte Porzellanschale, so bildet sich auf ihr ein schwarzer, wenig glänzender Antimonfleck, der in Natriumhypochlorit unlöslich ist. (Unterschied vom Arsenfleck.) — Leitet man den Antimonwasserstoff durch die zur Rothglut erhitzte Kaliglasröhre des Apparates, so bildet sich ein Antimonspiegel, der heller und weniger flüchtig ist als der Arsenspiegel. Da Antimonwasserstoff beim Glühen weit leichter zerfällt als die entsprechende Verbindung des Arsens, so erhält man auch vor der erhitzten Stelle der Röhre einen meist kleineren Anflug von Antimon. — Beim Einleiten von Antimonwasserstoff in eine Silbernitratlösung wird schwarzes Antimonsilber, $SbAg_3$, gefällt:



Wird dieses abfiltriert, ausgewaschen, dann mit einer Mischung aus konz. Weinsäurelösung und Salzsäure gekocht, so bleibt Silber ungelöst, während das Antimon in Lösung geht und in der abfiltrierten Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden kann; Bildung von orangefarbenem Schwefelantimon.

Zinn = Sn (119).

Vom Zinn sind zwei Oxyde bekannt: Zinnoxidul oder Stannooxyd, SnO , und Zinnoxid oder Stannioxyd, SnO_2 , mit den entsprechenden Hydroxyden $Sn(OH)_2$ und $Sn(OH)_4$. Von diesen Oxyden bez. Hydroxyden leiten sich zwei Reihen von Zinnsalzen ab, die Zinnoxidul- oder Stannosalze mit zweiwertigem und die Zinnoxid- oder Stannisalze mit vierwertigem Zinn. — Zinn ist ein duktiles, silberweisses Metall, löslich in heisser konzentrierter Salzsäure zu Zinnchlorür, $SnCl_2$, in Königswasser zu Zinnchlorid, $SnCl_4$, in heisser konzentrierter Schwefelsäure unter Schwefeldioxydentwicklung zu Stannisulfat, $Sn(SO_4)_2$. Konzentrierte Salpetersäure oxydiert zu weisser, unlöslicher Metazinnsäure, $SnO(OH)_2$.

A. Zinnoxidul- oder Stannoverbindungen. Stannoion = Sn⁺⁺.

Reaktionen.

Man verwende eine $\frac{n}{1}$ - Zinnchlorürlösung.

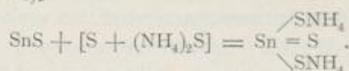
1000 ccm Lösung enthalten $\frac{\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{2} = \frac{225.9}{2} = 112.9$ g (SnCl₂ · 2H₂O).

1 ccm = 0.0595 g Sn; 1 Tropfen = 0.003 g Sn.

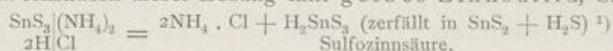
Schwefelwasserstoff: Zinnsulfür, SnS, N., braun, löslich in heisser konzentrierter Salzsäure; also umkehrbare Reaktion:



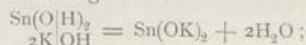
infolgedessen wird eine viel freie Salzsäure enthaltene Zinnchlorürlösung nur unvollständig durch Schwefelwasserstoff gefällt. — Zinnsulfür ist unlöslich in Ammoniak, Ammoniumcarbonat und in farblosem, aber löslich in heissem, gelbem Schwefelammonium zu Ammoniumsulfostannat, SnS₂(NH₄)₂:



Beim Ansäuern dieser Lösung fällt gelbes Zinnsulfid, SnS₂, aus:

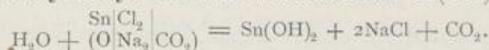


Kali-, Natronlauge: Stannohydroxyd, Sn(OH)₂, N., weiss, gallertig, löslich im Ueberschuss der Alkalilauge zu Zinnoxidulkalium, Sn(OK)₂, auch Kaliumstannit genannt:



es ist ferner löslich in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure zu Stannosalzen und verhält sich somit bald als Base, bald als Säure.

Ammoniumhydroxyd und Alkalicarbonate: Sn(OH)₂, N.,



fast unlöslich im Ueberschuss der Fällungsmittel.

Quecksilberchlorid, im Ueberschuss: Quecksilberchlorür, Hg₂Cl₂, weisser N.; ist Zinnchlorür im Ueberschuss vorhanden, so reduziert es das erst entstandene Hg₂Cl₂ zu grauem Quecksilber (s. S. 98).

Zink: metallisches Zinn, grauer, schwammiger N., der meist am Zink haften bleibt, löslich in warmer konzentrierter Salzsäure zu SnCl₂; konzentrierte Salpetersäure führt es in weisse Metazinnsäure über, die im Unterschiede zur Antimonsäure in Weinsäure unlöslich ist.

Wasser. In sehr wenig Wasser ist das reine, krystallisierte Zinnchlorür klar löslich; viel Wasser fällt aus dieser klaren Lösung weisses,

¹⁾ Konstitutionsformel der Sulfozinnsäure: $\text{Sn} \begin{array}{c} \diagup \text{SH} \\ = \text{S} \\ \diagdown \text{SH} \end{array}$

in Salzsäure leicht lösliches Zinnoxchlorid aus; somit eine umkehrbare Reaktion:



B. Zinnoxid- oder Stanniverbindungen. — Stanniion = Sn⁺⁺⁺⁺.

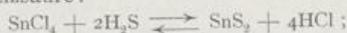
Reaktionen.

Man verwende eine $\frac{n}{1}$ - Zinntetrachloridlösung.

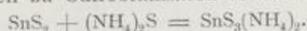
$$1000 \text{ ccm Lösung enthalten } \frac{\text{SnCl}_4}{4} = \frac{260.8}{4} = 65.2 \text{ g SnCl}_4$$

$$1 \text{ ccm} = 0.0595 \text{ g Sn}; 1 \text{ Tropfen} = 0.003 \text{ g Sn}$$

Schwefelwasserstoff: Zinnsulfid, SnS₂, gelber, amorpher N., löslich in starker Salzsäure:



in Zinnchloridlösungen, welche viel konzentrierte Salzsäure enthalten, erzeugt daher H₂S keinen N.; verdünnt man aber eine solche, mit H₂S gesättigte Lösung mit viel Wasser, so fällt Zinnsulfid aus. — Zinnsulfid ist das Sulfoanhydrid der Sulfozinnsäure, SnS(SH)₂ und daher in Schwefelalkalien zu Sulfostannaten löslich:

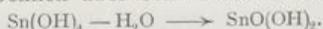


Auch von Kali- oder Natronlauge wird es gelöst, nicht aber von Ammoniak und Ammoniumcarbonatlösung; Unterschied von As₂S₃ und As₂S₅.

Kali-, Natronlauge: Stannihydroxyd (α-Zinnsäure), Sn(OH)₄, N., weiss, amorph, löslich im Ueberschuss zu zinnsaurem Kalium:



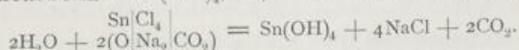
sowie in konzentrierter Salzsäure zu Zinnchlorid. — Die Salze der α-Zinnsäure leiten sich vom Hydrat SnO₂H₂ ab, das aus frisch gefällter α-Zinnsäure beim Trocknen über Schwefelsäure entsteht:



Die α-Zinnsäure ist auch löslich in verdünnter Schwefelsäure und in Salpetersäure.

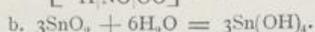
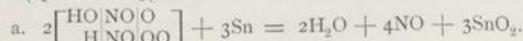
Ammoniumhydroxyd: Sn(OH)₄, N., löslich im Ueberschuss; Weinsäure verhindert die Fällung (Unterschied von b- oder β-Zinnsäure).

Natriumcarbonat: Sn(OH)₄, N., sehr schwer löslich im Ueberschuss.



Zinnchlorid geht in wässriger Lösung langsam in Metazinnchlorid über.

Die β- oder **Meta-Zinnsäure** entsteht bei der Einwirkung von heisser Salpetersäure (sp. G. 1.3) auf Zinn:



Lufttrocken kommt der Säure die Formel Sn(OH)₄, über Schwefelsäure getrocknet die Formel SnO(OH)₂ zu. Metazinnsäure hat also

Autenrieth, Qualit. Analyse. 2. Aufl.

dieselbe prozentische Zusammensetzung wie die aus Zinnchlorid mit Alkalien entstehende α -Zinnsäure.

Beide Säuren dürften polymer sein. Metazinnsäure unterscheidet sich von der α -Zinnsäure dadurch, dass sie in verdünnten Mineralsäuren fast unlöslich ist; beim Kochen der Säure mit konzentrierter Salzsäure entsteht Metazinnchlorid, das erst in Lösung geht, wenn man die über dem Niederschlag stehende Säure abgiesst und hierauf reines Wasser zugibt. Kali-, Natronlauge, sowie Ammoniak fallen aus Metazinnchloridlösungen weisse, amorphe Metazinnsäure, schwer löslich im Ueberschuss, unlöslich in Salzsäure und Salpetersäure. Weinsäure verhindert die Ausfällung des Metazinnchlorids durch Ammoniak nicht. (Unterschied von α -Zinnsäure.)

Ueberführung der Metazinnsäure in α -Zinnsäure. Schmilzt man in einem Silbertiegel Metazinnsäure mit Aetzkali oder Aetznatron zusammen, so entstehen Salze der α -Zinnsäure. Auch durch längeres Kochen von metazinnsaurem Kalium mit konzentrierter Kalilauge geht es allmählich in α -zinnsaures Kalium über.

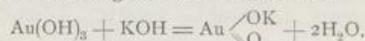
Gold.

Gold = Au (197.2).

Gold ist ein gelbes, sehr duktiles Metall, unlöslich in Mineralsäuren, löslich in Königswasser zu Goldchlorid AuCl_3 .

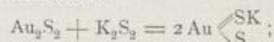
Reaktionen.

Alkalilaugen: Aurihydroxyd, $\text{Au}(\text{OH})_3$, rotbrauner, voluminöser N., löslich im Ueberschuss der Kalilauge zu Kaliumaurat:

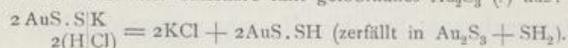


Ammoniak: Knallgold, N. ¹⁾ schmutzig gelb, explodiert, völlig trocken, leicht durch Schlag oder Erhitzen.

Schwefelwasserstoff, kalt: Golddisulfid, Au_2S_2 , schwarzer N. unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure, löslich in Königswasser zu AuCl_3 bez. $[\text{AuCl}_4]\text{H}$; schwer löslich in gelbem Schwefelammonium, leichter in gelbem Schwefelkalium unter Bildung von Sulfoauraten:

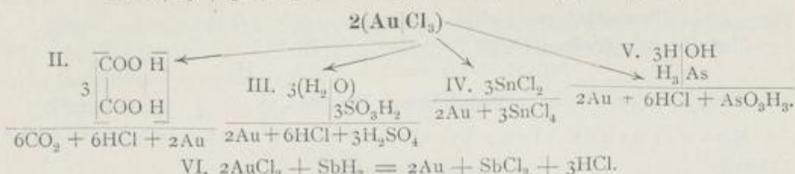
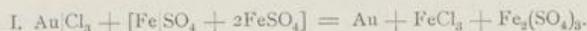


beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure fällt gelbbraunes Au_2S_3 (?) aus:



Viele **Reduktionsmittel** fallen aus Goldsalzlösungen metallisches Gold, meist als ein braunes Pulver; so verhalten sich Ferrosalze (I) in neutraler oder saurer Lösung, Oxalsäure (II), besonders rasch beim Erwärmen, schweflige Säure (III), Zinnchlorür (IV), Arsenwasserstoff (V) und Antimonwasserstoff (VI) sowie Schwefelwasserstoff in der Hitze.

¹⁾ Treadwell (Analytische Chemie) gibt dem Knallgold die Formel $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2]$.



Der mit Zinnchlorür sich bildende Niederschlag oder die gefärbte Lösung, die hierbei entsteht, kann verschiedenes Aussehen haben; in konzentrierter salzsaurer Lösung erhält man einen braun bis braunschwarz gefärbten N. von reinem Gold; in stark verdünnter, schwach salzsaurer Lösung entstehen purpurfarbene Niederschläge — Cassius Goldpurpur —; dies sind Gemenge aus colloidalem Gold und Zinnhydroxyd; das letztere entsteht durch hydrolytische Spaltung des erst gebildeten Zinnchlorids. — Goldpurpur wird von Ammoniak und von ganz verdünnter Kalilauge mit roter Farbe gelöst; diese so dargestellten colloidalen Lösungen bleiben ziemlich lange klar und können selbst, ohne Zersetzung zu erleiden, zum Sieden erhitzt werden.

Viele Metalle, wie Eisen, Zink, Kupfer, scheiden aus Goldsalzlösungen metallisches Gold ab. — Auch organische Reduktionsmittel, wie Formaldehyd, in Verbindung mit Kalilauge, wirken so, ferner Hydrazin, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH}_2$.

Platin = Pt (194.8).

Platin.

Man nehme eine verdünnte Lösung von Platinichlorwasserstoffsäure, $[\text{PtCl}_6]\text{H}_2$. Diese Säure erhält man durch Lösen von Platin in Königswasser wie auch aus Platinchlorid mit Chlorwasserstoff: $\text{PtCl}_4 + 2\text{HCl} = [\text{PtCl}_6]\text{H}_2$; sie bildet orange-rote Kristalle.

Reaktionen.

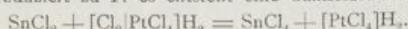
Schwefelwasserstoff, aus heisser Lösung: Platindisulfid, PtS_2 , schwarzbrauner N., unlöslich in Salzsäure und in Salpetersäure, löslich in Königswasser zu PtCl_6H_2 und in gelbem Schwefelammonium zu einem Sulfosalz, das durch Säuren unter Abscheidung von PtS_2 zersetzt wird. — Schwefelwasserstoff in der Kälte gibt zunächst dunkelbraune, colloidale Lösungen, aus denen sich erst bei längerem Stehen Schwefelplatin abscheidet.

Kaliumchlorid in nicht zu verdünnter Lösung: Kaliumplatinchlorid, PtCl_6K_2 , gelber, kristallinischer N., sehr wenig löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Weingeist.

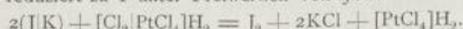
Ammoniumchlorid: Ammoniumplatinchlorid, Platinsalmiak, $\text{PtCl}_6(\text{NH}_4)_2$, N., gelb, kristallinisch, verhält sich gegen Lösungsmittel wie die vorhergehende Verbindung.

Viele Reduktionsmittel reduzieren Platinichlorwasserstoff zu Platinochlorwasserstoffsäure, $[\text{PtCl}_4]\text{H}_2$ (I) oder zu Platin (II):

Zinnchlorür reduziert zu I: es entsteht eine dunkelbraunrote Lösung:

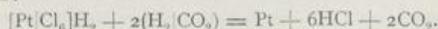


Jodkalium reduziert zu I unter Freiwerden von Jod:



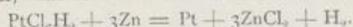
Ferrosalze reduzieren bei Gegenwart von Säuren nicht (Unterschied von Gold); wird aber Natriumcarbonat zugefügt und erwärmt, so fällt ein Gemisch von Ferrihydroxyd und Platin aus.

Ameisensäure, HCOOH , reduziert die mit Alkalicarbonat neutralisierte Lösung beim Erhitzen zu II:



Oxalsäure und schweflige Säure fällen, auch in der Siedehitze, kein Platin aus. (Unterschied von Gold.)

Metalle, wie **Zink**, scheiden metallisches Platin ab:



Molybdän.

Molybdän = Mo (96).

Man verwende eine wässerige Ammoniummolybdatlösung 3:100¹⁾.

Reaktionen.

Salzsäure, Salpetersäure: Molybdänsäure, H_2MoO_4 , weisser N., löslich in überschüssiger Mineralsäure, in Alkalilaugen und in Ammoniak, sehr wenig löslich in Wasser, geht beim Glühen in Molybdäntrioxyd, MoO_3 , über.

Schwefelwasserstoff fällt aus saurer Lösung langsam Molybdäntrisulfid, MoS_3 , als braunen Niederschlag aus, löslich mit brauner Farbe in Schwefelammonium zu einem Sulfosalz; aus dieser Lösung durch Säuren wieder fällbar. Erst bei längerem Einleiten von Schwefelwasserstoff in die heisse, saure Lösung der Molybdänsäure wird das Molybdän vollständig gefällt. — Durch heisse Salpetersäure oder Schwefelsäure wird MoS_3 zu weisser Molybdänsäure oxydiert und durch Glühen an der Luft geht es in Molybdäntrioxyd, MoO_3 , über.

Natriumphosphat, Na_3HPO_4 , erzeugt in der, mit Salpetersäure angesäuerten Ammonium-Molybdatlösung beim Erwärmen gelbes phosphormolybdänsaures Ammonium, $[\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12}(\text{NH}_4)_3]$. (S. S. 70).

Natriumarseniat verhält sich ähnlich (s. S. 71).

Reduktionsmittel. Bringt man in eine, mit Salz- oder Schwefelsäure versetzte Molybdatlösung ein Stückchen Zink, so färbt sich die Flüssigkeit vorübergehend blau, dann grün und schliesslich braun, indem gefärbte Salze des Molybdänesquioxids Mo_2O_3 entstehen. Zinnchlorür wirkt ähnlich wie Zink.

Rhodankalium färbt salzsaure Molybdatlösungen, die vorher mit einem Stückchen Zink oder mit wenig Zinnchlorürlösung versetzt wurden, infolge von gebildetem Molybdänrhodanid blutrot; die Färbung tritt auch bei Gegenwart von Phosphorsäure auf (Unterschied von Eisen); beim Ausschütteln mit Aether geht das Molybdänrhodanid in diesen mit orangeroter Farbe über.

Wolfram.

Wolfram = Wo (184)²⁾.

Man verwende eine Natriumwolframatlösung 2:100.

Reaktionen.

Verdünnte Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure: Wolframsäure, $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, weisser amorpher N., geht durch Kochen in die gelbe, wasserfreie Wolframsäure, H_2WO_4 , über, die in verdünnten Säuren unlöslich, aber in konzentrierter Salzsäure reichlich löslich ist. Reine Wolframsäure gibt mit Wasser leicht colloidale Lösungen; man erhält dann trübe Filtrate; das Auswaschen der freien Wolframsäure muss daher mit säure- oder salzhaltigem Wasser, also unter Zusatz eines Elektrolyten, erfolgen.

Schwefelwasserstoff fällt die sauren Lösungen der Wolframate nicht.

Schwefelammonium fällt wolframsaure Salze nicht, bildet aber lösliche Sulfosalze wie $\text{WS}_4(\text{NH}_4)_2$, die durch Säuren unter Ausscheidung von braunem Wolframtrisulfid, WS_3 , zersetzt werden; dieses ist in Schwefelalkalien löslich, ferner in

¹⁾ Nicht das Phosphorsäurereagens, welches freie Salpetersäure enthält.

²⁾ Obgleich Wolfram, streng genommen, nicht in die »Schwefelwasserstoffgruppe« gehört, möge es wegen so mancher Aehnlichkeit mit dem Molybdän an dieser Stelle folgen.

Alkalilauge und Alkalicarbonat und gibt mit reinem Wasser leicht braun gefärbte colloidale Lösungen.

Zink und verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure rufen eine intensive Blaufärbung hervor — Bildung von W_2O_5 —, die allmählich durch Schwarz und Grün in Rotbraun übergeht.

Zinnchlorür: gelber N., der sich beim Erwärmen mit Salzsäure schön blau färbt.

Dritte Gruppe.

Metalle, welche bei Gegenwart von Ammoniumchlorid durch Ammoniak als Hydroxyde gefällt werden:

Aluminium, Chrom, Eisen, Uran¹⁾, Titan.

Aluminium = Al (27.1); Aluminiumion = Al⁺⁺⁺.

Aluminium.

Aluminium, ein silberweisses Leichtmetall (sp. Gew. 2.6), wird an feuchter Luft so gut wie nicht verändert, wird leicht von Salzsäure, schwer von Schwefelsäure und Salpetersäure gelöst, ist aber leicht löslich in Kali- und Natronlauge zu Aluminaten: $Al + 3KOH = Al(OK)_3 + 3H_2$.

Es bildet nur das eine Oxyd Al_2O_3 mit dem Hydroxyd $Al(OH)_3$.

Reaktionen.

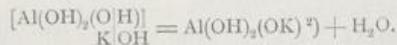
Man nehme eine $\frac{n}{2}$ -Alaunlösung.

1000 ccm Lösung enthalten $\frac{[(SO_4)_2KAl_{12}H_2O]}{6} = \frac{474.3}{6} = 79.1$ g Alaun.

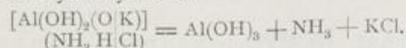
1 ccm = 0.0045 g Al; 1 Tropfen = 0.00023 g Al.

Ammoniumhydroxyd: Aluminiumhydroxyd, $Al(OH)_3$, weisser, gallertiger N., sehr wenig löslich im Ueberschuss des Fällungsmittels, löslich in Säuren; verschiedene organische Säuren, wie Wein- und Citronensäure, verhindern die Fällung des Al⁺⁺⁺-ions durch OH⁻-ion entweder vollständig oder teilweise. — Aluminiumhydroxyd gibt mit reinem Wasser Pseudolösungen; durch Kochen und Zusatz von Salzen, wie von Ammoniumsalzen, wird das Hydrosol des $Al(OH)_3$ in sein Hydrogel übergeführt und dadurch das letztere vollständig ausgefällt.

Kalium-, Natriumhydroxyd: $Al(OH)_3$, N., löslich im Ueberschuss zu Alkalialuminat:



Diese Lösung kann gekocht werden, ohne dass sich Aluminiumhydroxyd ausscheidet. (Unterschied von Alkalichromit, $Cr(OH)_2(OK)$); fügt man aber viel Ammoniumchlorid zu und kocht auf, so fällt alles Aluminium als Hydroxyd aus:

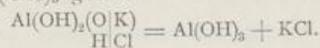


¹⁾ Uran wird als Ammoniumuranat, $U_2O_7(NH_4)_2$, gefällt.

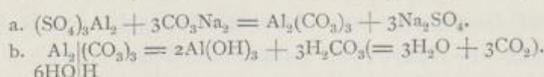
²⁾ Mit viel Kalilauge kann auch das Aluminat $Al(OK)_3$ sich bilden.

Ammoniumaluminat, $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{ONH}_4)$, das eigentlich entstehen sollte, ist also nicht existenzfähig.

Auch durch vorsichtigen Zusatz von verdünnten Säuren wird aus Aluminatlösungen $\text{Al}(\text{OH})_3$ gefällt:

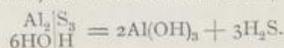


Alkalicarbonate: $\text{Al}(\text{OH})_3$; das Aluminiumcarbonat, das eigentlich entstehen sollte, wird nach b. sofort hydrolytisch gespalten:

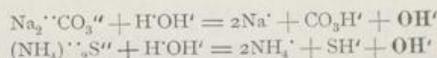


In Wasser verteiltes **Baryumcarbonat** fällt ebenfalls $\text{Al}(\text{OH})_3$ aus.

Schwefelammonium: $\text{Al}(\text{OH})_3$. Erklärung wie bei der vorigen Reaktion; Schwefelaluminium, das entstehen sollte, wird hydrolysiert:

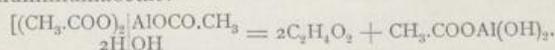


Man kann die Bildung von Aluminiumhydroxyd bei diesen beiden Reaktionen auch in der Weise erklären, dass Alkalicarbonat und Schwefelammonium, also Salze von sehr schwachen Säuren mit stärkeren Basen, in wässriger Lösung weitgehend hydrolytisch gespalten sind:



so dass die Konzentration der OH' -Ionen schon genügt, um das Aluminium als Hydroxyd auszufällen: $\text{Al}''' + 3\text{OH}' = \text{Al}(\text{OH})_3$.

Natriumacetat, in der Kälte keine Fällung; beim Aufkochen entsteht durch hydrolytische Spaltung ein weisser, voluminöser N. von basischem Aluminiumacetat:

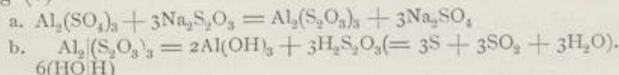


Beim Erkalten löst sich der Niederschlag grösstenteils wieder auf; die Reaktion ist somit eine umkehrbare:



Der beim Erhitzen entstehende N. hat eine wechselnde Zusammensetzung; je mehr Wasser zugegen ist und je höher die Temperatur steigt, desto vollständiger ist die Hydrolyse.

Natriumthiosulfat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: beim Kochen fällt alles Aluminium als Hydroxyd $\text{Al}(\text{OH})_3$ aus, dessen Bildung ebenfalls auf eine hydrolytische Spaltung (b) zurückzuführen ist:



Natriumphosphat, Na_2HPO_4 : Aluminiumphosphat, AlPO_4 , weisser, gallertiger N., löslich in Mineralsäuren und in Alkalilaugen, fast unlöslich in verdünnter Essigsäure (Unterschied von den Phosphaten von Ba, Sr, Ca und Mg).

Glühen mit Kobaltnitrat. Bringt man irgend eine Aluminiumverbindung auf ein Stück Filtrierpapier, befeuchtet dieses mit wenig Salpetersäure, erwärmt, dass die entstandene Lösung in das Papier eindringt, fügt dann ein Tröpfchen Kobaltnitratlösung zu und glüht stark, so bleibt, selbst bei Spuren von Aluminium, eine blaue Masse, Thénards Blau, zurück; dieses ist Kobaltaluminat $\begin{matrix} \text{O}=\text{Al}-\text{O} \\ \text{O}=\text{Al}-\text{O} \end{matrix} \text{Co}$, entstanden aus Al_2O_3 und CoO , die sich beim Glühen der Nitrate gebildet haben. Das Filtrierpapier hält man hierbei mit einer Platinspirale fest.

Chrom = Cr (52.1).

Chrom.

Die analytisch wichtigeren Chromverbindungen leiten sich entweder vom Chromoxyd, Cr_2O_3 — Chromverbindungen — oder vom Chromtrioxyd, CrO_3 — Chromate und Dichromate — ab. Cr_2O_3 mit seinem Hydroxyd $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ist ein Basenanhydrid, CrO_3 ein Säureanhydrid, nämlich das der Chromsäure, H_2CrO_4 .

A. Chromoxyd- oder Chromverbindungen. Chromion = Cr⁺⁺⁺.

Die Lösungen der Chromsalze sind grün oder violett gefärbt.

Man nehme eine $\frac{n}{2}$ -Chromalaunlösung.

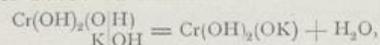
1000 ccm Lösung enthalten $\frac{[(\text{SO}_4)_2\text{CrK}_{12}\text{H}_2\text{O}]}{6} = \frac{499.3}{6} = 82.3$ g Chromalaun.

1 ccm = 0.0083 g Cr; 1 Tropfen = 0.0004 g Cr.

Reaktionen.

Ammoniumhydroxyd: Chromhydroxyd, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, N., grün-grau, gallertig, wenig löslich im Ueberschuss mit pfirsichroter Farbe; beim Kochen einer solchen Lösung wird alles Chrom gefällt; ferner löslich in Säuren.

Kali-, Natronlauge: $\text{Cr}(\text{OH})_3$, N., leicht löslich im Ueberschuss mit grüner Farbe zu Alkalichromit:



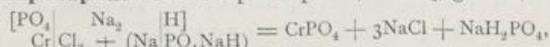
beim Kochen dieser Lösung fällt das Chromhydroxyd vollständig wieder aus; die Reaktion ist also reversibel:



Die Hydrolyse der Chromite erfolgt besonders leicht in verdünnten Lösungen.

Alkalicarbonate, Baryumcarbonat, Schwefelammonium, Natriumthiosulfat reagieren mit Chromsalzen in derselben Weise wie mit Aluminiumsalzen; stets Fällung von Chromhydroxyd, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, infolge der hydrolytischen Spaltung der betreffenden Chromsalze, die eigentlich entstehen sollten.

Natriumphosphat: Chromphosphat, CrPO_4 , grüner, amorpher N.:



löslich in Mineralsäuren, in Alkalilaugen und in Essigsäure.

Natriumacetat, keine Fällung, auch nicht beim Kochen; bei Gegenwart von Aluminium oder Eisen fällt auch Chrom als basisches Salz mit aus. Ist aber viel Chrom zugegen, so ist andererseits die Fällung dieser drei Metalle keine vollständige, denn das Filtrat enthält dann immer noch geringe Mengen von Aluminium, Chrom und Eisen.

B. Chromtrioxydverbindungen; Chromation = CrO_4^{2-} , gelb; **Dichromation** = $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, orangerot.

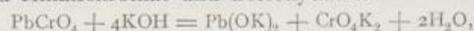
Man nehme eine $\frac{n}{1}$ -Kaliumchromatlösung.

$$1000 \text{ ccm Lösung enthalten } \frac{\text{K}_2\text{CrO}_4}{2} = \frac{194.4}{2} = 97.2 \text{ g K}_2\text{CrO}_4.$$

$$1 \text{ ccm} = 0.058 \text{ g CrO}_4; 1 \text{ Tropfen} = 0.003 \text{ g CrO}_4.$$

Reaktionen.

Bleiacetat: Bleichromat, PbCrO_4 , gelber N., unlöslich in Wasser, Essigsäure, schwer löslich in Salpetersäure, leicht löslich in Alkalilauge zu Alkalichromat und Bleioxydkali:



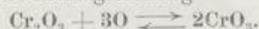
aus dieser Lösung durch überschüssige Essigsäure wieder fällbar. Auch aus einer Kaliumdichromatlösung fällt Bleiacetat PbCrO_4 aus.

Baryumchlorid: Baryumchromat, BaCrO_4 , hellgelber N., unlöslich in verdünnter Essigsäure, löslich in Salz- und Salpetersäure.

Silbernitrat: Silberchromat, Ag_2CrO_4 , braunroter N., löslich in Ammoniak und in heisser Salpetersäure. (Hierüber und über das Verhalten von Kaliumdichromat zu Silbernitrat vergl. die Angaben von S. 93).

Wasserstoffsperoxyd, H_2O_2 . Versetzt man eine wässrige Chromatlösung mit verdünnter Schwefelsäure und einigen ccm Wasserstoffsperoxyd, so färbt sie sich intensiv blau infolge der Bildung von Ueberchromsäure; die blaue Farbe verschwindet alsbald und geht, unter Entwicklung von Sauerstoff, in ein schmutziges Grün über: Bildung von Chromisulfat. — Schüttelt man nach dem Zusatz des Wasserstoffsperoxyds die blaue Lösung sofort mit wenig (2—3 ccm) Aether aus, so färbt sich dieser tiefblau. Sehr empfindliche Probe auf Chromsäure.

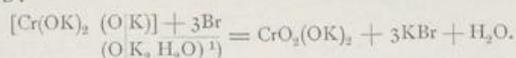
Die Oxydation der Chromverbindungen zu Chromsäureverbindungen lässt sich sowohl in Lösung, also auf nassem Wege, als auch durch einen Schmelzprozess herbeiführen. Hierbei werden auf 1 Mol. Chromoxyd 3 Atome Sauerstoff übertragen, entsprechend der reversiblen Grundgleichung



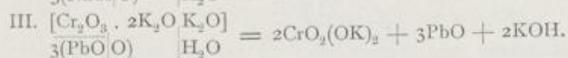
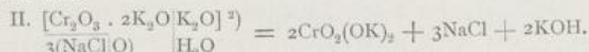
Derartige Oxydationen von Chromoxydverbindungen erfolgen in stark alkalischer Lösung durch die Halogene (Chlor und Brom) (I), durch Hypochlorite und Hypobromite (II), durch Bleisuperoxyd (III) und Wasserstoffsperoxyd (IV).

I. Versetzt man eine Chromoxydsalzlösung erst mit überschüssiger

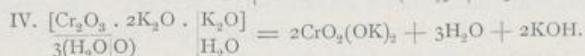
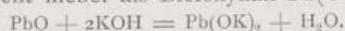
Kalilauge, dann mit starkem Bromwasser, oder leitet Chlorgas ein, so färbt sich die grüne Chromitlösung durch entstandenes Kaliumchromat alsbald gelb:



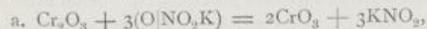
Auch bei Gegenwart von Natriumacetat tritt durch Brom Oxydation ein.



Das Bleioxyd geht hierbei als Bleioxykali Pb(OK)₂ in Lösung:



Chromschmelze. Alle Chromoxydverbindungen geben beim Zusammenschmelzen mit Soda und Salpeter oder chlorsaurem Kalium unter Entwicklung von Kohlendioxyd eine gelbe Schmelze, die chromsaures Alkali enthält:



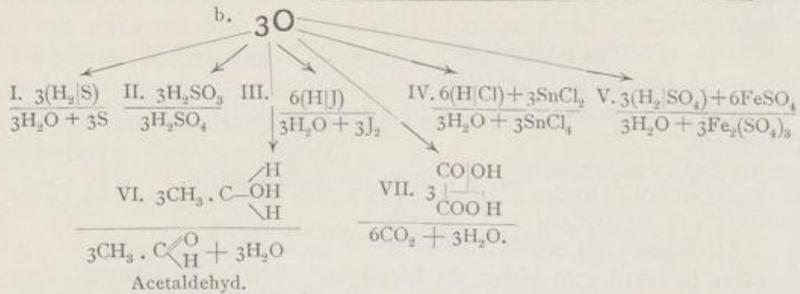
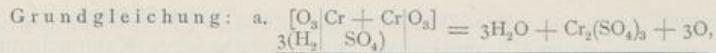
Wird die Schmelze in Wasser gelöst, so erhält man eine gelbe Lösung, in der man, nach dem Ansäuern mit Essigsäure, mittelst Bleiacetat (gelbes PbCrO₄) oder Silbernitrat (rotbraunes Ag₂CrO₄) Chromsäure nachweisen kann. Sehr empfindliche Probe.

Die Reduktion der Chromsäure zu Chromoxyd erfolgt im Sinne der oben aufgestellten Grundgleichung von rechts nach links. Viele Reduktionsmittel wirken in dieser Weise auf Chromsäure ein, wobei ein Farbenwechsel von Rot in Grün eintritt. Bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure wirken auf Chromsäure reduzierend, so dass grünes Chromoxydsalz in Lösung geht: **Schwefelwasserstoff** (I), **schweflige Säure** (II), **Brom- und Jodwasserstoff** (KJ + verd. H₂SO₄) (III), **Zinnchlorür** (IV), **Ferrosalz** (V), **Alkohol** (VI), **Oxalsäure** (VII).

Die beiden letzteren Substanzen, Alkohol und Oxalsäure, sowie Bromwasserstoff (KBr + verd. H₂SO₄) wirken nur in der Wärme auf Chromsäure reduzierend. Indem die Chromsäure selbst reduziert wird, wirkt sie hierbei als ein kraftvolles Oxydationsmittel, und zwar werden von zwei Mol. Chromsäure drei At. Sauerstoff zu Oxydationszwecken abgegeben.

¹⁾ 2KOH = [OK₂H₂O.]

²⁾ Bei einem grossen Ueberschuss von Kalilauge dürfte Chromhydroxyd als Cr(OK)₃ gelöst sein; 2[Cr(OK)₃] = [Cr₂O₃ · 3K₂O] = [Cr₂O₃ · 2K₂O · K₂O].



Bei der Reaktion mit Jodwasserstoff verdeckt das ausgeschiedene Jod die grüne Farbe des Chromoxydsalzes; wird aber durch Aufkochen oder Ausschütteln mit Chloroform das Jod beseitigt, so kommt die grüne Farbe zum Vorschein.

Eisen.

Eisen = Fe (55.9).

Eisen bildet zwei Oxyde, das Eisenoxydul oder Ferrooxyd, FeO, und das Eisenoxyd oder Ferrioxyd, Fe₂O₃; beide sind Basenanhydride, nämlich von Fe(OH)₂ bez. Fe(OH)₃, von welchen sich zwei Reihen von Salzen ableiten, nämlich die Eisenoxydul- oder Ferrosalze mit zweiwertigem Eisen und die Eisenoxyd- oder Ferrisalze mit dreiwertigem Eisen.

A. Eisenoxydul- oder Ferroverbindungen; Ferroion = Fe⁺⁺.

Verdünnere Lösungen von Ferrosalzen sind farblos, konzentriertere sind grünlich gefärbt; sie haben grosse Neigung in Ferrisalze überzugehen und wirken daher als Reduktionsmittel.

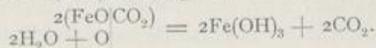
Reaktionen.

Man verwende eine kalt bereitete, verdünnte Lösung von Ferrosulfat.

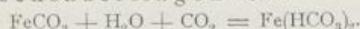
Ammoniumhydroxyd: Ferrohydroxyd, Fe(OH)₂, weisslicher N., färbt sich an der Luft alsbald grün, dann schwarz und schliesslich braunrot; die Fällung des Eisens ist hierbei keine vollständige; bei Gegenwart von viel Ammoniumsalz, wie Ammoniumchlorid, entsteht bei vollständigem Luftabschluss durch Ammoniak überhaupt kein Niederschlag. Dieses Verhalten findet seine Erklärung in der Annahme, dass durch zugefügtes Ammoniumsalz, das in Lösung viele NH₄⁺-ionen schiekt, die Ionisation der an und für sich schon wenig ionisierten Base Ammoniumhydroxyd so stark zurückgedrängt wird, dass zu wenig OH⁻-ionen in Lösung sind, als dass das Löslichkeitsprodukt des Ferrohydroxyds überschritten werden könnte. Zur Bildung eines Niederschlags von Ferrohydroxyd im Sinne der Gleichung Fe⁺⁺ + 2OH⁻ = Fe(OH)₂ muss die Konzentration der Hydroxylionen einen gewissen unteren Grenzwert erreichen bezw. überschreiten. — Lässt man aber das mit Ammoniumsalz, NH₄.Cl, versetzte Gemisch an der Luft stehen, so scheidet sich infolge eintretender Oxydation Ferrhydroxyd aus.

Kali-, Natronlauge bei Luftabschluss: Ferrohydroxyd, $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Kalium-, Natriumcarbonat: Ferroc carbonat, FeCO_3 , weisser N., färbt sich an der Luft bald grün und schliesslich braun, indem es in Ferrihydroxyd, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, übergeht:



Ferroc carbonat ist in kohlen säurehaltigem Wasser zu Ferrobi carbonat, $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ löslich und findet sich als solches in den natürlich vorkommenden Eisensäuerlingen vor:



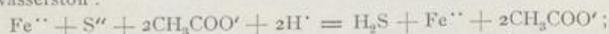
Beim Stehen an der Luft entweicht aus einem derartigen eisenhaltigen Wasser Kohlensäure, und in Folge dessen wird das erst gefällte FeCO_3 nach obiger Gleichung in $\text{Fe}(\text{OH})_3$ übergeführt: Bildung eines braunen Bodenkörpers.

Schwefelwasserstoff, in saurer Lösung; keine Fällung; in verdünnt-neutraler Lösung: geringer schwarzer N. von Eisensulfür, FeS ; fügt man aber viel Alkaliacetat zu, so wird durch H_2S reichlich Eisensulfür gefällt, obgleich dieses in Essigsäure löslich ist. Um dieses Verhalten kennen zu lernen, führe man folgende Versuche aus:

I. Man fälle eine kalt bereitete Ferrosulfatlösung kalt mit Natriumcarbonat aus, filtriere den N. rasch ab, wasche ihn aus, löse ihn in wenig verdünnter Essigsäure auf und versetze diese Lösung von Ferroacetat mit viel Schwefelwasserstoffwasser; sie bleibt klar, oder es bildet sich ein geringer Niederschlag von FeS ; entsteht ein solcher, so filtriere man ihn durch ein Doppelfilterchen ab und giesse zum klaren Filtrat viel Natrium- oder Ammoniumacetatlösung; durch diesen Zusatz muss reichlich Schwefeleisen gefällt werden. Ist die Ferroacetatlösung mit Schwefelwasserstoffwasser klar geblieben, so versetze man sie direkt mit Alkaliacetatlösung.

II. Man verteile frisch dargestelltes und ausgewaschenes, noch feuchtes Eisensulfür, in zwei gleich grossen Mengen, auf zwei Bechergläser und bringe in das eine ziemlich viel Natriumacetatlösung; dann giesse man in beide Bechergläser die gleiche Menge verdünnter Essigsäure (von etwa 10%) und rühre gut durch. Nur dasjenige Eisensulfür, welches kein Alkaliacetat enthält, geht hierbei alsbald in Lösung, das andere nicht, auch wenn man die doppelte und dreifache Menge verdünnter Essigsäure zusetzt.

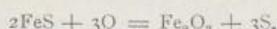
Unter Zugrundelegung der Ionentheorie lässt sich dieses eigenartige Verhalten des Eisensulfürs in der folgenden Weise erklären. Eisensulfür ist, wenn auch nur in sehr geringer Menge, in Wasser löslich und dieser gelöste Teil ist nahezu vollständig in Fe'' - und S'' -ionen dissoziiert. Die Löslichkeit des Eisensulfürs in Essigsäure ist durch die freien H' -ionen der Lösung bedingt; treffen diese mit den S'' -ionen des Eisensulfürs zusammen, so bilden sie den nicht geladenen Schwefelwasserstoff:



infolgedessen wird das Gleichgewicht der Lösung gestört, und es muss eine neue Menge FeS in Lösung gehen, das in Fe'' - und S'' gespalten wird; der obige Vorgang wiederholt sich dann so oft, bis alles Eisensulfür gelöst ist. — Erhöht man aber durch Zusatz von Alkaliacetat die Konzentration der Acetationen ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}'$ -ionen), so wird die Dissoziation der Essigsäure zurückgedrängt und dadurch eine Abnahme

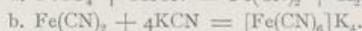
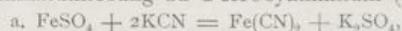
von H⁺-ionen herbeigeführt, also die Konzentration der Wasserstoffionen vermindert; infolgedessen kann nur eine sehr geringe Menge Eisensulfür in Lösung gehen, und es dauert dann sehr lange, bis eine erheblichere Menge desselben gelöst ist.

Schwefelammonium: FeS, leicht löslich in Säuren; lässt man frisch gefälltes und ausgewaschenes Eisensulfür an der Luft, etwa auf einem Tonteller, liegen, so färbt es sich rotbraun, indem es schon innerhalb weniger Stunden vollständig zu Eisenoxyd und Schwefel oxydiert wird:

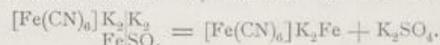


Mit Schwefelkohlenstoff lässt sich der entstandene Schwefel ausziehen, der dann beim Eindunsten der Lösung in Kristallen zurückbleibt.

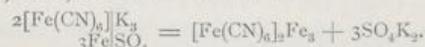
Cyankalium: Eisencyanür, Fe(CN)₂, rotbrauner N. (a), löslich in heisser Cyankaliumlösung zu Ferrocyanalium (b):



Ferrocyanalium: Ferrokaliumferrocyanid, [Fe(CN)₆]K₂Fe, bei Abschluss der Luft weisser N., der sich an der Luft blau färbt:



Ferricyanalium: Ferro-ferricyanid (Turnbells Blau), [Fe(CN)₆]₂Fe₃, N., blau, unlöslich in Säuren:



B. Eisenoxyd- oder Ferriverbindungen. Ferriion = Fe⁺⁺⁺.

Man verwende eine $\frac{n}{i}$ -Eisenchloridlösung.

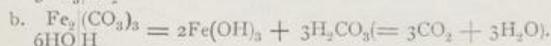
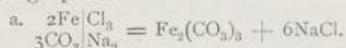
$$1000 \text{ ccm Lösung enthalten } \frac{\text{FeCl}_3}{3} = \frac{162.65}{3} = 54.2 \text{ g FeCl}_3,$$

$$1 \text{ ccm} = 0.0187 \text{ g Fe; } 1 \text{ Tropfen} = 0.009 \text{ g Fe.}$$

Reaktionen.

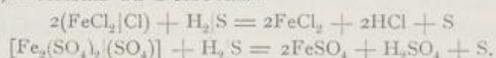
Ammoniumhydroxyd, Kalium-, Natriumhydroxyd: Ferrihydroxyd, Fe(OH)₃, brauner amorpher N.: Fe⁺⁺⁺ + 3OH⁻ = Fe(OH)₃, unlöslich im Ueberschuss des Fällungsmittels, löslich in Säuren.

Natrium-, Kaliumcarbonat fällen in der Siedehitze alles Eisen als Fe(OH)₃; das Ferricarbonat, das entstehen sollte, wird hydrolytisch gespalten:

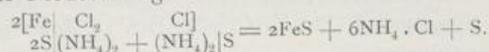


Baryumcarbonat fällt schon in der Kälte alles Eisen als Fe(OH)₃.

Schwefelwasserstoff reduziert, unter Entfärbung und Ausscheidung von Schwefel, Ferrisalz zu Ferrosalz:

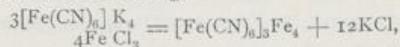


Schwefelammonium: Gemenge von Eisensulfür, FeS, und Schwefel, schwarzer Niederschlag:

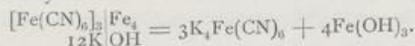


Alkaliacetate, in der Kälte und bei Abwesenheit von Mineralsäuren: rote Lösung durch entstandenes neutrales Ferriacetat, $(\text{CH}_3\text{CO.O})_3\text{Fe}$; beim Kochen der Lösung wird alles Eisen als basisches Ferriacetat, $\text{CH}_3\text{CO.OFe(OH)}_2$ (von wechselnder Zusammensetzung) gefällt; die abfiltrierte Flüssigkeit ist dann farblos. Erklärung wie bei Aluminiumacetat (S. 118).

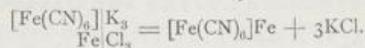
Ferrocyankalium: Ferri-ferrocyanid, Berlinerblau, $[\text{Fe(CN)}_6]_3\text{Fe}_4$, blauer Niederschlag.



fast unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in Oxalsäurelösung, wird, wie alle Ferrisalze, durch Kali- oder Natronlauge zersetzt, und zwar unter Bildung von Ferrihydroxyd und dem betreffenden Alkalisalz der Ferrocyanwasserstoffsäure:



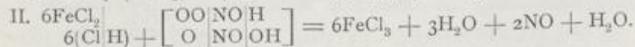
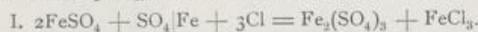
Ferrieyankalium: keine Fällung, wohl aber braune Verfärbung unter Bildung von löslichem Ferri-ferricyanid:



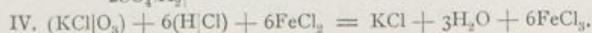
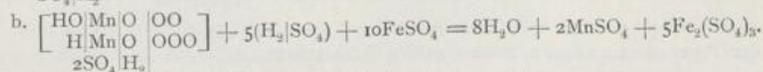
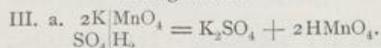
Rhodankalium: Ferrirhodanid, $(\text{CNS})_3\text{Fe}$, kein N., aber blutrote Färbung; schüttelt man die rote Lösung mit Aether aus, so färbt sich dieser rot und die darunter stehende wässrige Flüssigkeit wird entfärbt; Salzsäure zerstört die rote Färbung nicht, im Gegenteil erhöht sie die Empfindlichkeit der Probe; sind andere organische Säuren zugegen, so tritt die Rotfärbung häufig erst auf, wenn freie Salzsäure in der Lösung vorhanden ist.

Ueberführung der Ferro- in Ferriverbindungen.

Viele oxydierend wirkende Substanzen führen Ferro- in Ferriverbindungen über; in dieser Weise wirken **Chlor, Brom (I), Salpetersäure**, besonders beim Erwärmen, **Königswasser (II), Chromsäure** ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$) S. S. 121, **Uebermangansäure (III)** ($\text{KMnO}_4 + \text{verdünnte H}_2\text{SO}_4$), **Chlorsaures Kalium** in Verbindung mit **Salzsäure (IV)**.

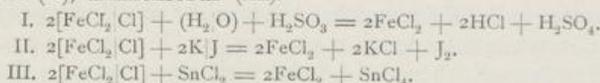


Königswasser.



Die Reduktion der Ferri- zu Ferroverbindungen

kann erfolgen durch Schwefelwasserstoff (s. oben), schweflige Säure (I), naszierenden Wasserstoff (Zn + HCl oder H₂SO₄), Jodwasserstoff oder Jodid (II), Zinnchlorür (III).



Uran.

Uran = U (238.5).

Uran bildet drei Oxyde, nämlich Urandioxyd, UO₂, Urantrioxyd, UO₃ und Uranoxyduloxyd, U₂O₄(= 2UO₃ + UO₂). Von dem ersteren leiten sich, mit starken Säuren bei Luftabschluss, die Uransalze ab:



Diese gehen bei Luftzutritt, in Folge von Oxydation, leicht in die Uranyl-salze über:



die auch direkt aus Urantrioxyd mit starken Säuren erhalten werden:

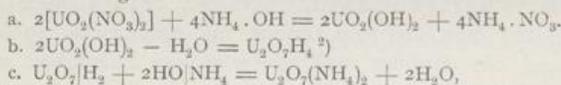


Die Uranylverbindungen, die alle das zweiwertige Radikal Uranyl, UO₂'' enthalten, sind gelb oder gelbgrün gefärbt; in Mineralsäuren sind auch die in Wasser unlöslichen Uranyl-salze meist löslich.

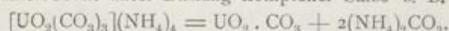
Reaktionen.

Man nehme eine verdünnte Lösung von Uranyl-nitrat UO₂(NO₃)₂.

Ammoniumhydroxyd: Ammoniumuranat¹⁾, U₂O₇(NH₄)₂, gelber, amorpher Niederschlag:



löslich in Ammoniumcarbonat unter Bildung komplexer Salze z. B. von



Kaliumhydroxyd: Kaliumuranat, U₂O₇K₂, gelber, amorpher Niederschlag.

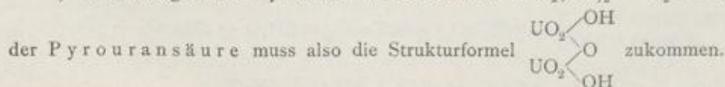
Natriumcarbonat; in konzentrierteren Lösungen: Uranyl-natriumcarbonat, UO₂ · CO₃ · 2Na₂CO₃ = [UO₂(CO₃)₃]₂Na₄, N., orangegelb, löslich in viel Wasser und in Alkalicarbonatlösungen; Natronlauge, nicht aber Ammoniak, fällt aus diesen Lösungen Uranat aus.

Baryumcarbonat: vollständige Fällung des Urans, wahrscheinlich als Uranyl-baryumcarbonat, [UO₂(CO₃)₃]₂Ba₂.

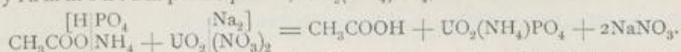
Natriumphosphat: Uranylphosphat, UO₂HPO₄, gelblichweisser N.;

¹⁾ Die richtigere Bezeichnung für dieses Salz wäre Ammoniumpyro- oder diuranat, indem es ein Salz der Pyrouransäure, U₂O₇H₄, und nicht der normalen Uransäure, UO₄H₂, darstellt. Salze der letzteren Säure sind bis jetzt noch nicht erhalten worden.

²⁾ Ein Analogon der Pyroschwefelsäure 2SO₂(OH)₂ - H₂O = S₂O₇H₂;

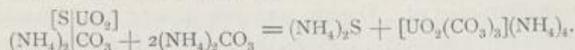


bei Gegenwart von Ammoniumacetat (oder $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{CH}_3\text{COONa}$) fällt Uranylammuniumphosphat, $\text{UO}_2(\text{NH}_4)\text{PO}_4$, aus:



Beide Niederschläge sind löslich in Mineralsäuren, aber unlöslich in Essigsäure.

Schwefelammonium: Uranylsulfid, $\text{UO}_2\cdot\text{S}$, brauner N., löslich in verdünnten Säuren und in Ammoniumcarbonat:



Uran wird daher durch Schwefelammonium nicht gefällt, wenn grössere Mengen von Ammoniumcarbonat in der Lösung sind.

Ferrocyankalium: Uranylferrocyanid, $[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{UO}_2)_2$, braunroter N. oder, bei starker Verdünnung, braunrote Färbung, wird durch Kalilauge gelb infolge von gebildetem Kaliumuranat.

Nascierender Wasserstoff. Verdünnte Schwefelsäure und Zink, in eine Lösung von Uranylsulfat (UO_2) SO_4 gebracht, bewirken unter Reduktion des letzteren zu Uranosulfat, $\text{U}(\text{SO}_4)_2$, einen Farbenwechsel von Gelb in Grün.

Titan = Ti (48.1).

Titan.

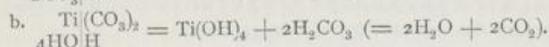
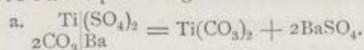
Von den verschiedenen Oxyden des Titans ist Titandioxyd, TiO_2 , das wichtigste; es verhält sich gegen Reagentien teils als Säure-, teils als Basenanhydrid.

Reaktionen.

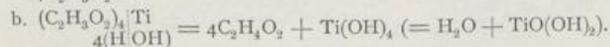
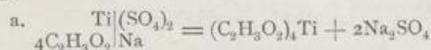
Man nehme eine Lösung von Titansulfat, $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, in kaltem Wasser.

Kali-, Natronlauge, in der Kälte: Orthotitansäure, $\text{Ti}(\text{OH})_4$, N. weiss, gallertig, wenig löslich in Alkalilauge, leicht löslich in Mineralsäuren; in der Siedehitze: Metatitansäure, $\text{TiO}(\text{OH})_2$, fast unlöslich in verdünnten Säuren und sehr langsam löslich in konzentrierter Salzsäure oder Schwefelsäure. Beim Glühen gehen beide Titansäuren in Titandioxyd, TiO_2 , über, das in heisser konzentrierter Schwefelsäure löslich ist.

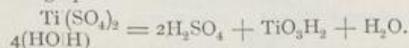
Ammoniak, Alkalicarbonat, Baryumcarbonat, Schwefelammonium, kalt: Orthotitansäure, beim Kochen Metatitansäure. Auch **Natriumthiosulfat** verhält sich in der Siedehitze gerade so: alles Titan wird als Metatitansäure gefällt. (Hydrolytische Spaltung.



Natriumacetat in der Siedehitze: vollständige Fällung des Titans als $\text{TiO}(\text{OH})_2$; ebenfalls vollständige hydrolytische Spaltung erst entstandenen Titanacetates:



Hydrolyse. Auch Titansulfat wird durch längeres Kochen mit viel Wasser vollständig hydrolytisch gespalten:



Man macht von diesem Verhalten des Titansulfats Gebrauch, wenn man in titanhaltigen Mineralien Titansäure neben Al, Fe, Mn oder Cr nachzuweisen hat; man schmilzt das fein gepulverte Mineral mit Kaliumpyrosulfat, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, zusammen,

zieht die erkaltete Schmelze mit kaltem Wasser aus und kocht die erhaltene Lösung einige Minuten lang: leicht filtrierbare Metatitansäure fällt aus, während die oben angeführten Metalle als Sulfate in Lösung bleiben.

Natriumphosphat: basisches Titanphosphat, $\text{OP} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{Ti-OH}$, N.,

weiss, gallertig, löslich in Mineralsäuren, unlöslich in Essigsäure.

Wasserstoffsperoxyd. Versetzt man eine Lösung von Titansäure in verdünnter Schwefelsäure mit einigen Tropfen Wasserstoffsperoxyd, so färbt sie sich orangerot, oder, falls wenig Titansäure vorliegt, hellgelb; wahrscheinlich entsteht hierbei ein höheres Oxyd des Titans, vielleicht TiO_3 . Sehr empfindliche Probe auf Titansäure. — Vanadinsäure gibt unter den gleichen Bedingungen eine ähnliche Färbung wie Titansäure.

Zink oder Zinn: in der salzsauren Lösung der $\text{Ti}(\text{OH})_4$, die also Titantetrachlorid, TiCl_4 , enthält, violette oder blaue Färbung infolge der Bildung von Titanchlorid Ti_2Cl_6 ; beim Stehenlassen des Gemisches scheidet sich ein blauer N. von Titanoxyd Ti_2O_3 aus. Schwefelwasserstoff und schweflige Säure reduzieren Titantetrachlorid nicht.

Vierte Gruppe.

Metalle, welche durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle gefällt werden:

Mangan, Zink, Kobalt, Nickel.

Mangan.

Mangan = Mn (55).

Mangan ist ein grauweisses Metall, das von Säuren leicht gelöst wird; auch an feuchter Luft wird es oxydiert. — Vom Mangan leiten sich die folgenden Oxyde und Hydroxyde ab:

MnO Manganoxydul mit dem Hydroxyd $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

Mn_2O_3 Manganoxyduloxyd.

Mn_2O_3 Manganoxyd mit dem Hydroxyd $\text{Mn}(\text{OH})_3$.

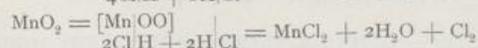
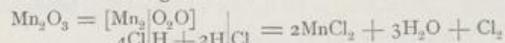
MnO_2 Mangandioxyd mit dem Hydroxyd $\text{MnO}_3\text{H}_2 = \text{MnO}(\text{OH})_2$ ¹⁾.

$[\text{MnO}_3]$ Mangansäureanhydrid mit dem Hydroxyd $[\text{MnO}_2(\text{OH})_2]$ ²⁾.

Mn_2O_7 Uebermangansäureanhydrid mit dem Hydroxyd MnO_3OH .

Manganoxydul und Manganoxydulhydrat lösen sich in Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure zu den entsprechenden Manganosalzen.

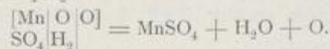
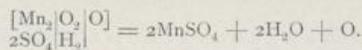
Die übrigen Oxyde und Hydroxyde des Mangans verhalten sich gegen diese Säuren verschieden. Beim Erwärmen mit Salzsäure geben sie unter Entwicklung von Chlor Manganchlorür:



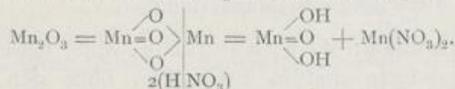
¹⁾ Dem Mangandioxydhydrat MnO_3H_2 , auch manganige Säure genannt, dürfte die Konstitutionsformel $\text{Mn} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ zukommen.

²⁾ Die freie Mangansäure, MnO_3H_2 , ist nicht bekannt; es sind nur bis jetzt Salze, die Manganate, die sich von dieser hypothetischen Säure ableiten, erhalten worden.

und beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure unter Entwicklung von Sauerstoff Manganosulfat.

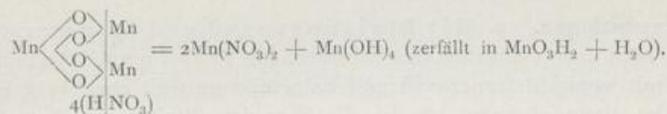


Verhalten gegen Salpetersäure. Manganoxyd, Mn_2O_3 , verhält sich gegen verdünnte Salpetersäure wie ein Manganosalz der manganigen Säure, indem es mit dieser Säure Manganonitrat und Mangandioxydhydrat liefert:



In manchen Fällen verhält sich Mn_2O_3 als Basenanhydrid, indem es beispielsweise Alaune bilden kann, mit $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ im Molekül, ähnlich wie Al_2O_3 , Fe_2O_3 und Cr_2O_3 .

Manganoxyduloxyd, Mn_3O_4 , muss als das Manganosalz der orthomanganigen Säure, $\text{Mn}(\text{OH})_4$, aufgefasst werden, indem es an Salpetersäure $\frac{2}{3}$ seines Manganes als $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ abgibt, während $\frac{1}{3}$ des Mangans als Mangandioxydhydrat gefällt wird:



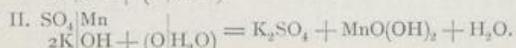
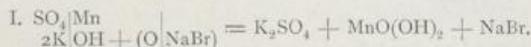
Reaktionen der Manganoxydulsalze. Manganion = Mn^{++} :

Man verwende eine $\frac{n}{2}$ -Manganosulfatlösung.

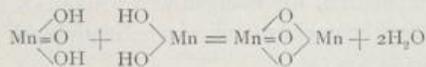
$$1000 \text{ ccm Lösung enthalten } \frac{\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{4} = \frac{223,2}{4} = 55,8 \text{ g } (\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}).$$

$$1 \text{ ccm} = 0,0138 \text{ g Mn}; 1 \text{ Tropfen} = 0,006 \text{ g Mn}.$$

Kalium-, Natriumhydroxyd: Manganohydroxyd, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, weisser N., färbt sich an der Luft alsbald braun (Oxydation); bei Gegenwart von Oxydationsmitteln, wie von Chlor, Brom, Hypochloriten, Hypobromiten (I), Wasserstoffsperoxyd (II) erfolgt diese Oxydation sofort zu Mangandioxydhydrat und Manganomanganiten:



ferner Bildung von Manganomanganiten:



Mangandioxydhydrat. Manganomanganit.

Ammoniumhydroxyd: $\text{Mn}(\text{OH})_2$, bei Abwesenheit von Ammoniumsalzen; sind letztere zugegen, so entsteht, in Folge der Zurückdrängung der Ionisation des NH_4OH durch Erhöhung der Konzentration der

NH₄⁺-ionen, bei völligem Ausschluss der Luft kein N.; bei Luftzutritt scheidet sich allmählich ein bräunlicher N. aus.

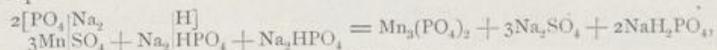
Alkalicarbonat: Manganocarbonat, MnCO₃, weisser N., färbt sich bei längerem Kochen an der Luft bräunlich: Bildung von Mangan-dioxydhydrat und Manganiten:



Ammoniumcarbonat: MnCO₃, N., auch bei Gegenwart von Ammoniumsalzen (Unterschied von Magnesium).

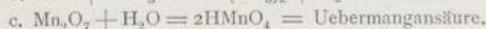
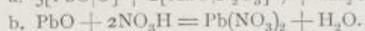
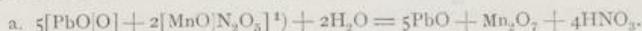
Schwefelammonium: Mangansulfür, MnS, fleischfarben, leicht löslich in Mineralsäuren und in Essigsäure, färbt sich bei längerem Kochen mit Schwefelammonium schmutzig graugrün.

Natriumphosphat: Manganophosphat, Mn₃(PO₄)₂, N., weiss, amorph:

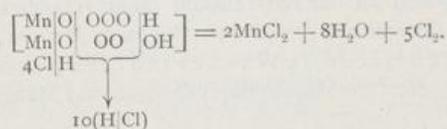


leicht löslich in Mineralsäuren und in Essigsäure.

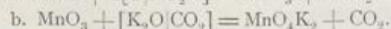
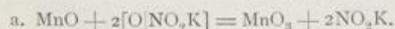
Oxydationen. a. Mit Bleisuperoxyd und Salpetersäure. Kocht man eine manganhaltige Substanz, die frei von Chlorid sein muss, mit wenig Bleisuperoxyd und Salpetersäure (mit etwa 25% HNO₃) und lässt dann absetzen, so ist die über dem Bleisuperoxyd stehende Flüssigkeit durch gebildete Uebermangansäure rot gefärbt. Sehr empfindliche Probe auf Mangan.



Diese Manganprobe bleibt aus, wenn freie Salzsäure oder Chloride zugegen sind, weil durch erstere die Uebermangansäure reduziert wird:

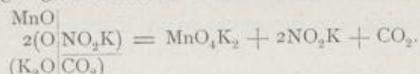


b. Manganschmelze mit Salpeter und Soda. Alle manganhaltigen Verbindungen geben beim Zusammenschmelzen mit Salpeter und Kalium- oder Natriumcarbonat grüne, nach dem Erkalten mehr blaugrün aussehende, Schmelzen, die mangansaures Alkali (K₂MnO₄) enthalten; man führt derartige Schmelzen auf einem Platinblech aus.



¹⁾ Mn(NO₃)₂ kann [MnON₂O₃] geschrieben werden.

Die zusammengezogene Formel lautet:



Statt Salpeter kann als Oxydationsmittel auch chlorsaures Kalium, KClO₃, genommen werden.

Zink = Zn (65.4).

Zink.

Zink ist ein Metall von bläulichweisser Farbe, löslich in Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure unter Entwicklung von Wasserstoff; Salpetersäure löst Zink zu Nitrat, Zn(NO₃)₂; als Reduktionsprodukte treten hierbei Stickoxyd (NO) oder Ammoniak auf, je nachdem konzentrierte oder verdünnte Salpetersäure genommen wird. Auch in Kali- und Natronlauge ist Zink unter Wasserstoffentwicklung löslich:



Zink bildet nur das eine Oxyd ZnO.

Reaktionen.

Man verwende eine $\frac{n}{2}$ -Zinksulfatlösung.

$$1000 \text{ ccm Lösung enthalten } \frac{\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{4} = \frac{287.5}{4} = 71.9 \text{ g (ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}).$$

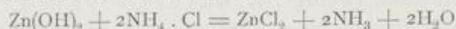
$$1 \text{ ccm} = 0.0719 \text{ g Zn; } 1 \text{ Tropfen} = 0.00082 \text{ g Zn.}$$

Kali-, Natronlauge: Zinkhydroxyd, Zn(OH)₂, N., weiss, gallertig, löslich in Säuren und in überschüssigen Alkalilauge zu Zn(OK)₂¹⁾; beim Kochen derartiger alkalischer Zinklösungen, zumal verdünnter, fällt Zn(OH)₂ wieder aus; somit liegt eine reversible Reaktion vor:



Ist aber ein bedeutender Ueberschuss an Kali- oder Natronlauge in der Lösung vorhanden, so fällt beim Kochen kein Zinkhydroxyd aus.

Ammoniumhydroxyd: Zinkhydroxyd, löslich in Ammoniumsalzen²⁾ unter Freiwerden von Ammoniak:



wie auch in Ammoniak, und zwar unter Bildung von komplexem Zinkammoniumhydroxyd:



¹⁾ Man braucht erheblich mehr als 2 Mol. KOH auf 1 Mol. Zn(OH)₂ bis zur vollständigen Lösung des letzteren. Es ist möglich, dass Zinkhydroxyd in derartigen Lösungen nicht nur als Zinkat, Zn(OK)₂ vorhanden ist, sondern auch als Hydrosol colloidal gelöst. Das Zinkat ist weitgehend hydrolytisch gespalten.

²⁾ Für diesen und den folgenden Versuch filtriere man das gefällte Zn(OH)₂ ab, wasche es gut aus und verwende es dann für die Lösungsversuche mit Ammoniak und mit Ammoniumsalzen.

Enthält daher eine Zinksalzlösung viel freie Säure oder viel Ammoniumsalz, so fällt Ammoniak aus ihr auch beim Kochen kein Zinkhydroxyd aus.

Natriumcarbonat: Basisches Carbonat, weisser N.; **Ammoniumcarbonat** verhält sich gerade so, nur ist der N. im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich.

Natriumphosphat: Zinkphosphat, $Zn_3(PO_4)_2$, weisser, gallertiger, bald krystallinisch werdender N., löslich in Säuren, auch in Essigsäure sowie in Ammoniak.

Schwefelwasserstoff: Zinksulfid, ZnS , weisser N., unvollständige Fällung, da Schwefelzink in Mineralsäuren löslich ist; es liegt also eine reversible Reaktion vor:

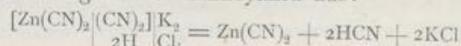


Da Schwefelzink in Essigsäure unlöslich ist, so wird die Fällung des Zinks durch Schwefelwasserstoff vollständig, wenn man Alkaliacetat zufügt, welches dann die Mineralsäure bindet:

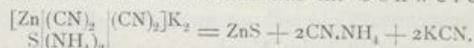


Schwefelammonium: ZnS , gibt, kalt gefällt, leicht colloïdale Lösungen und geht dann trübe durchs Filter, was besonders beim Auswaschen der Fall ist. Durch Kochen und gleichzeitigen Zusatz von Salzlösungen, wie von Ammoniumchlorid- oder Ammoniumacetatlösung, wird das Hydrosol des Zinksulfides in sein Hydrogel übergeführt, das sich dann klar abfiltrieren lässt.

Cyankalium: Zinkcyanid, $Zn(CN)_2$, N., weiss, löslich im Ueberschuss des Fällungsmittels zu Zinkkaliumcyanid $[Zn(CN)_4]K_2$; Salzsäure fällt aus dieser Lösung wieder Zinkcyanid aus:



und Schwefelalkalien scheiden aus ihr Schwefelzink ab:



Unterschied von Nickelkaliumcyanid, $[Ni(CN)_4]K_2$, das durch Schwefelalkalien nicht zersetzt wird.

Ferrocyankalium, (wenig): Zinkferrocyanid, $Zn_2Fe(CN)_6$, N., weiss, gibt mit überschüssigem Ferrocyankalium Zinkkaliumferrocyanid, $[Fe(CN)_6]_2Zn_3K_4$. Beide Niederschläge sind in verdünnten Säuren unlöslich.

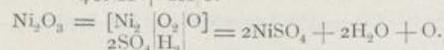
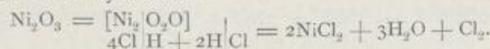
Rinnmanns Grün. Zinkoxyd gibt, nach vorausgegangenem Befeuchten mit Kobaltnitratlösung, beim Glühen eine grüne Verbindung — sog. Rinnmanns Grün —, Kobaltzinkat $Zn \left\langle \begin{array}{c} O \\ O \end{array} \right\rangle Co$ (?). Man führt die Probe am besten in der Weise aus, wie den bereits beschriebenen analogen Versuch mit Aluminiumoxyd bei der Herstellung von Thénard's Blau (s. S. 119).

Nickel.

Nickel = Ni (58.7).

Nickel, ein silberweisses Metall, ist schwer löslich in Salzsäure und in Schwefelsäure, leicht löslich in Salpetersäure. Es bildet zwei Oxyde; Nickeloxydul

oder Nickeloxyd, NiO, mit dem Hydroxyd, Ni(OH)₂ und Nickeloxyd oder Nickelioxyd, Ni₂O₃, mit Ni(OH)₃; das erstere ist das Anhydrid einer Base, das letztere verhält sich wie ein Superoxyd, indem es mit Salzsäure Chlor und mit konzentrierter Schwefelsäure Sauerstoff entwickelt und zwar unter gleichzeitiger Bildung von Nickeloxydulsalzen:



Reaktionen.

Man verwende eine $\frac{n}{2}$ -Nickelsulfatlösung.

1000 ccm Lösung enthalten $\frac{\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{4} = \frac{280,8}{4} = 70,2 \text{ g (NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O)}$.

1 ccm = 0,0147 g Ni; 1 Tropfen = 0,0074 g Ni.

Kali-, Natronlauge: Nickeloxydulhydrat, Ni(OH)₂, apfelgrüner, flockiger N., löslich in Säuren.

Ammoniumhydroxyd: Bas. Nickelsulfat, wie Ni₂(SO₄)(OH)₂, grüner N., löslich im Ueberschuss des Ammoniaks mit blauer Farbe zu komplexen Nickelammoniaksalzen¹⁾, wie [Ni(NH₃)₆]SO₄. Sind Ammoniumsalze in genügender Menge in Lösung, so entsteht daher durch Ammoniak kein Niederschlag. (Zurückdrängung der Ionisation des NH₄.OH durch Erhöhung der Konzentration der Ammonium-ionen.) — Reines Nickelhydroxydul, Ni(OH)₂, ist in Ammoniak unlöslich²⁾; Unterschied von Zinkhydroxyd.

Natriumcarbonat: Nickelcarbonat, NiCO₃, apfelgrüner N., unlöslich im Ueberschuss des Fällungsmittels, löslich in Säuren.

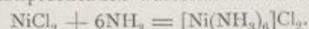
Ammoniumcarbonat: NiCO₃, löslich im Ueberschuss des Fällungsmittels.

Baryumcarbonat, kalt: Keine Fällung; bei längerem Kochen vollständige Fällung des Nickels als basisches Carbonat.

Schwefelwasserstoff, in mineralsaurer oder stark essigsaurer Lösung: Keine Fällung; in neutraler oder schwach essigsaurer Lösung, besonders bei Gegenwart von Alkaliacetat (s. S. 123), wird alles Nickel als schwarzes Sulfür, NiS, gefällt.

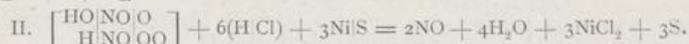
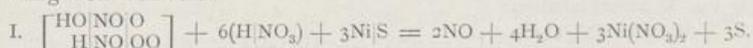
Schwefelammonium: Nickelsulfür, NiS, schwarzer N., im Ueberschuss des Schwefelammoniaks mit brauner Farbe löslich; beim Ansäuern einer derartigen Lösung mit Essigsäure und durch darauf fol-

¹⁾ Die trockenen Nickelammoniaksalze erhält man durch Ueberleiten von Ammoniak über die entsprechenden wasserfreien Nickelsalze:



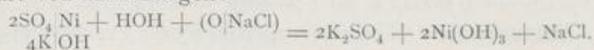
²⁾ Für diesen Versuch filtriere man das mit Natronlauge gefällte Ni(OH)₂ ab, wasche es mit heissem Wasser vollständig aus und schüttele oder koche es dann mit Ammoniak. Auch wenn man hierbei viel Ammoniak anwendet und kocht, so kann man in der abfiltrierten Flüssigkeit mit Schwefelammonium keine Spur Nickel nachweisen.

gendes längeres Kochen wird alles gelöst gewesene NiS, mit Schwefel gemengt, gefällt. — Nickelsulfür ist in heisser konzentrierter Salpetersäure (I) und in Königswasser (II) löslich und zwar unter Abscheidung von Schwefel:



Natriumphosphat: Nickelphosphat, $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, apfelgrüner N., löslich in Mineralsäuren und in Essigsäure.

Oxydationsmittel in alkalischer Lösung: Nickeloxydhydrat, $\text{Ni}(\text{OH})_3$, schwarzer N., unlöslich im Ueberschuss; so verhalten sich Natriumhypochlorit, ClONa , Chlorkalk, Chlor und Brom, bei Gegenwart von Alkalilaugen:

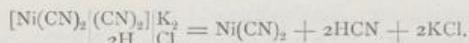


Wasserstoffsuperoxyd wirkt bei Gegenwart von Kalilauge nicht oxydierend: hierbei wird apfelgrünes Nickeloxydulhydrat, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, gefällt.

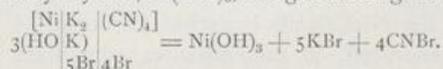
Cyankalium: Nickelcyanür, $\text{Ni}(\text{CN})_2$, hellgrüner N., löslich im Ueberschuss zu Nickelkaliumcyanür:



Dieses Salz wird durch Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure zersetzt unter Abscheidung von $\text{Ni}(\text{CN})_2$, auch wenn die Lösung vorher aufgekocht wurde:



Versetzt man die Lösung des Nickelkaliumcyanürs erst mit Kalilauge und schichtet dann starkes Bromwasser darüber, so entsteht an der Berührungsfläche beider Schichten ein schwarzer Ring, nämlich ein Niederschlag von Nickeloxydhydrat, $\text{Ni}(\text{OH})_3$, und gleichzeitig entweicht Bromcyan:



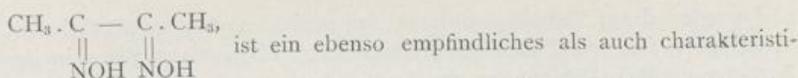
Aus Nickelkaliumcyanür fällt Schwefelammonium kein Schwefelnickel; die entsprechenden Verbindungen von Mangan und Zink, nämlich $[\text{Mn}(\text{CN})_6]\text{K}_4$ und $[\text{Zn}(\text{CN})_4]\text{K}_2$, scheiden hierbei MnS bzw. ZnS aus.

Kaliumnitrit: in verdünnteren Lösungen keine Fällung; in sehr konz. Lösungen entsteht ein rotbrauner N. von $[\text{Ni}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{KNO}_2]$. Sind Salze der Erdalkalimetalle zugegen, so kann sich selbst in verdünnteren Nickelsalzlösungen ein gelber, krystallinischer Niederschlag bilden wie $[\text{Ni}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{KNO}_2]$. Diese Niederschläge sind in kaltem Wasser sehr schwer löslich, dagegen leicht löslich in siedendem Wasser.

Reaktion von L. Tschugaeff¹⁾. α -Dimethylglyoxim²⁾,

¹⁾ Ueber ein neues empfindliches Reagens auf Nickel. Berichte d. Deutsch. chem. Ges. 38, 2520 (1905).

²⁾ α -Dimethylglyoxim kann von C. A. F. Kahlbaum-Berlin bezogen werden.



ist ein ebenso empfindliches als auch charakteristisches Reagens auf Nickel. — Man versetzt die stark verdünnte Nickelsalzlösung mit überschüssigem Ammoniak oder mit Natriumacetatlösung, fügt etwas gepulvertes α -Dimethylglyoxim hinzu — in der Regel werden einige Centigramm genügen — und erhitzt kurze Zeit zum Sieden; es entsteht fast augenblicklich ein schön scharlachroter Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{NiD} \cdot \text{DH}_2$ ($\text{DH}_2 = \alpha$ -Dimethylglyoxim). Dieser Niederschlag ist löslich in Salzsäure und Salpetersäure unter Zurücklassung von »Dioxim«, ebenso in heisser verdünnter Schwefelsäure, unlöslich in verdünnter Essigsäure und in kaltem Ammoniak und geht beim Kochen mit Kali- oder Natronlauge mit rotgelber Farbe in Lösung. — Die Empfindlichkeit dieser Probe ist sehr gross; bringt man einen Tropfen halbnormaler Nickelsulfatlösung (= 0.007 g Ni) in 10 ccm Wasser, so erhält man noch bei dieser starken Verdünnung einen roten Niederschlag. — Diese Probe wird durch Kobalt, selbst die zehnfache Menge, nicht sehr beeinträchtigt. Bei Gegenwart von sehr viel Kobalt scheidet man dieses erst in essigsaurer Lösung mit Kaliumnitrit aus, lässt 1 bis 2 Stunden stehen, filtriert ab, übersättigt das Filtrat mit Ammoniak und führt dann die Probe mit dem »Dioxim« aus. Auf diese Weise können noch Spuren von Nickel neben viel Kobalt sicher erkannt werden.

Kobalt = Co (59).

Kobalt.

Kobalt, ein stahlgraues Metall, ist in allen Mineralsäuren ziemlich leicht löslich; es bildet drei Oxyde, nämlich Kobaltoxydul oder Kobaltoxyd, CoO , mit dem Hydroxyd, Co(OH)_2 , Kobaltoxyd oder Kobaltioxyd, Co_2O_3 , mit Co(OH)_3 und Kobaltoxyduloxyd, Co_3O_4 . — Fast alle Salze des Kobalts leiten sich vom Kobaltoxydul ab; vom Co_2O_3 sind nur komplexe Salze, wie Kaliumcobaltinitrit, $[\text{Co(NO}_2)_6]\text{K}_3$, bekannt; gegen Salzsäure (Chlorentwicklung) und Schwefelsäure (Sauerstoffentwicklung) verhält sich Kobaltioxyd wie ein Superoxyd. Vergl. Nickel.

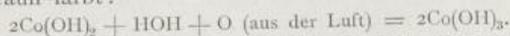
Reaktionen.

Man verwende eine $\frac{n}{2}$ -Kobaltnitratlösung.

$$1000 \text{ ccm Lösung enthalten } \frac{\text{Co(NO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{4} = \frac{291}{4} = 72.7 \text{ g (Co(NO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O)}.$$

$$1 \text{ ccm} = 0.0147 \text{ g Co; } 1 \text{ Tropfen} = 0.0007 \text{ g Co}.$$

Kali-, Natronlauge, kalt: Basisches Salz, blauer N., geht beim Kochen mit Alkalilauge in rotes Co(OH)_2 über, das sich an der Luft durch Oxydation, unter teilweiser Bildung von Kobaltihydroxyd, allmählich braun färbt:



Kobaltoxydulhydrat, Co(OH)_2 verhält sich in dieser Hinsicht wie Fe(OH)_2 und Mn(OH)_2 , während Ni(OH)_2 durch den Luftsauerstoff nicht höher oxydiert wird.

Ammoniak: Basisches Salz, blauer N., löslich in Ammoniumsalzen mit roter Farbe; bei Gegenwart von viel Ammoniumchlor-

rid werden daher Kobaltsalze durch Ammoniak nicht gefällt; Kobalt verhält sich also wie Zink, Nickel, Magnesium, Mangan und Eisen in der Fe⁺⁺-form. Beim Stehen an der Luft färbt sich die gelbliche Kobaltsalmiakammoniaklösung bräunlich oder rötlich unter Bildung von komplexen Kobaltammoniaksalzen, wie [Co(NH₃)₆]Cl₃, in welchen Kobalt dreiwertig ist. — Reines Kobalthydroxyd ist in Ammoniak unlöslich.

Kalium-, Natrium-, Ammoniumcarbonat: Basisches Carbonat, rötlicher N., löslich in überschüssiger Ammoniumcarbonatlösung.

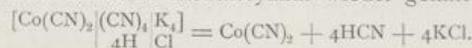
Schwefelwasserstoff, in mineralaurer Lösung: Kein Niederschlag; bei Gegenwart von Alkaliacetat: Vollständige Fällung des Kobalts als schwarzes Kobaltsulfür, CoS.

Schwefelammonium: Kobaltsulfür, CoS, unlöslich in Schwefelammonium, Essigsäure und stark verdünnter kalter Salzsäure, löslich in heisser Salpetersäure und in Königswasser unter Abscheidung von Schwefel; vergl. Nickelsulfür S. 134.

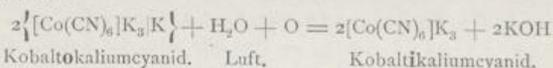
Cyankalium: Kobaltcyanür, Co(CN)₂, rotbrauner N., löslich im Ueberschusse des Cyankaliums, in der Kälte mit brauner Farbe zu Kobaltokaliumcyanid:



aus welchem durch Salzsäure Kobaltcyanür wieder gefällt wird:



Kocht man die braune Lösung des Kobaltokaliumcyanids einige Minuten bei Luftzutritt, so wird sie hellgelb und enthält dann Kobaltikaliumcyanid:



Schneller vollzieht sich diese Oxydation wenn Hypochlorite, Hypobromite oder Chlor, Brom und Alkalilauge zugegen sind.

Aus Kobaltikaliumcyanid scheidet Salzsäure kein Kobaltcyanür mehr ab, wohl aber wird lösliche Kobaltcyanwasserstoffsäure, [Co(CN)₆]H₃ frei.

Kaliumnitrit und Essigsäure. Versetzt man eine Kobaltsalzlösung erst mit ziemlich viel Kaliumnitrit, dann mit verdünnter Essigsäure, so scheidet sich gelbes, krystallinisches Kaliumkobaltnitrit, [Co(NO₂)₆]K₃¹⁾, (Fischer'sches Salz) aus; in verdünnteren Kobaltsalzlösungen bildet sich der Niederschlag erst bei längerem Stehen.

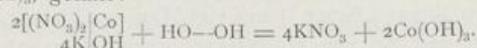
Die Essigsäure macht hierbei aus einem Teile des Kaliumnitrits salpetrige Säure frei, die sich an dieser Reaktion beteiligt:

- a. CH₃.CO.OH + KNO₂ = CH₃.CO.OK + NO.OH
- b. $\frac{\text{Co(NO}_2)_2}{2\text{NO}_2\text{K}} + \text{H} = \text{Co(NO}_2)_3 + 2\text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$
- c. Co(NO₂)₃ + 3KNO₂ = [Co(NO₂)₆]K₃.

¹⁾ Es enthält wechselnde Mengen Krystallwasser.

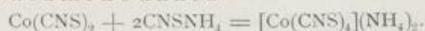
Das Fischersche Salz ist löslich in Salzsäure und in Königswasser, ziemlich leicht löslich in Salpetersäure, aber unlöslich in Essigsäure. Freie Mineralsäure muss daher vor dem Anstellen der Probe durch Abdampfen entfernt oder durch Zusatz von Natriumacetat gebunden werden.

Oxydationsmittel in alkalischer Lösung. Aus Kobaltsalzen wird durch Hypochlorite, Chlor, Brom sowie Wasserstoff-superoxyd, bei Gegenwart von Kalilauge, schwarzes Kobaltihydroxyd, Co(OH)_3 , gefällt:



Der Niederschlag entwickelt beim Erhitzen mit Salzsäure Chlor (s. oben).

Rhodanammonium, CN.SNH_4 , konzentrierte Lösung erzeugt in Kobaltsalzlösungen eine schön blaue Färbung infolge der Bildung von Kobaltammoniumrhodanid



Beim Verdünnen mit Wasser verschwindet die blaue Färbung und die rote Farbe des Kobaltosalzes kommt zum Vorschein; schüttelt man jetzt mit Amylalkohol¹⁾ aus, so färbt sich dieser blau. Sehr empfindliche Kobaltprobe. Nickelsalze bewirken keine Blaufärbung des Amylalkohols. Bei Gegenwart von Ferrisalzen wird durch das rote Ferrirhodanid die blaue Kobaltfärbung meist verdeckt; auf Zusatz einiger Tropfen Natriumcarbonatlösung wird das Ferrirhodanid unter Abscheidung von Fe(OH)_3 zersetzt, nicht aber die Kobaltverbindung, deren blaue Farbe hierdurch zum Vorschein kommt.

Fünfte Gruppe.

Metalle, welche durch Ammoniumcarbonat als Carbonate gefällt werden:

Baryum, Strontium, Calcium.

Baryum = Ba (137.4); Baryumion = Ba⁺⁺.

Baryum.

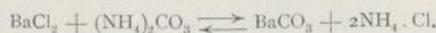
Reaktionen.

Man verwende eine $\frac{n}{1}$ -Baryumchloridlösung.

1000 ccm Lösung enthalten $\frac{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{2} = \frac{244.3}{2} = 122.1 \text{ g (BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O)}$.

1 ccm = 0.0687 g Ba; 1 Tropfen = 0.0034 g Ba.

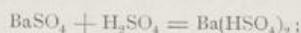
Ammoniumcarbonat: Baryumcarbonat, BaCO_3 , weisser, flockiger N., wird bei längerem Stehen allmählich krystallinisch, rasch beim Erhitzen; der in der Siedehitze hergestellte N. ist sofort krystallinisch. Es ist leicht löslich in Säuren und wird auch von Ammoniumsalzen, wie Ammoniumchlorid, in Spuren gelöst; obige Reaktion ist daher reversibel:



¹⁾ Oder einem Gemisch aus gleichen Raumteilen Amylalkohol und Aether.

Ammoniak: Kein N.; bei längerem Stehen an der Luft kann, infolge der Aufnahme von Kohlensäure, ein N. von BaCO_3 entstehen.

Verdünnte Schwefelsäure und lösliche Sulfate: Baryumsulfat, BaSO_4 , weisser N.; kalt gefällt, fein verteilt, in der Siedehitze hergestellt, ist Baryumsulfat kristallinisch und lässt sich daher leicht und klar abfiltrieren; es ist fast unlöslich in Wasser und kalter verdünnter Salzsäure, wird aber von heisser konz. Schwefelsäure zu Baryumbisulfat gelöst:



beim Verdünnen dieser Lösung¹⁾ mit viel Wasser fällt wieder BaSO_4 aus.

Beim Kochen mit Natriumcarbonatlösung wird Baryumsulfat nur teilweise in Baryumcarbonat übergeführt, da diese Reaktion reversibel ist:



Eine nahezu vollständige Umwandlung in Carbonat wird aber herbeigeführt, wenn man das trockene Baryumsulfat in einem Platintiegel mit überschüssiger Soda zusammenschmilzt.

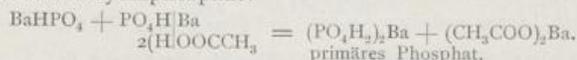
Gipswasser, CaSO_4 : sofortige Fällung von BaSO_4 , falls die Baryumsalzlösung nicht sehr verdünnt ist.

Kieselfluorwasserstoffsäure, H_2SiF_6 : Kieselfluorbaryum, BaSiF_6 , N., weiss, fast unlöslich in verdünnten Säuren, unlösl. in Alkohol.

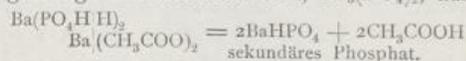
Kaliumchromat: Baryumchromat, BaCrO_4 , gelber N., fast unlöslich in Wasser und verdünnter Essigsäure, leicht löslich in Salz- und Salpetersäure; aus diesen Lösungen wieder fällbar durch Ammoniak sowie durch Natriumacetat. Baryumchromat wird stets als pulveriger, amorpher oder undeutlich kristallinischer N. erhalten, niemals schön kristallisiert (Unterschied von Strontiumchromat)

Ammoniumoxalat: Baryumoxalat, $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ba}$, weisser, mikrokristallinischer N., sehr schwer löslich in Wasser, löslich in Salz- und in Salpetersäure. — Es sind 4 Baryumoxalate dargestellt, nämlich wasserfreies Salz, $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ba}$, und drei Hydrate mit $\frac{1}{2}$, 2 und $3\frac{1}{2}$ Mol. Kristallwasser; all' diese Oxalate sind in Wasser ausserordentlich schwer löslich.

Natriumphosphat: Baryumphosphat, BaHPO_4 , weisser, flockiger N., löslich in Salz-, Salpeter- und Essigsäure zu zweifach saurem oder primärem Baryumphosphat:



Beim Kochen dieser essigsäuren Lösung fällt sekundäres Baryumphosphat, BaHPO_4 , gemengt mit tertiärem Salz, $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, aus:



Flammenfärbung: gelbgrün.

Spektrum: Vgl. Abschnitt über Spektralanalyse.

¹⁾ Man giesse die erkaltete Lösung in viel Wasser und verfähre nicht umgekehrt.

Strontium = Sr (87.6); Strontiumion = Sr^{..}.

Strontium.

Man verwende eine $\frac{n}{1}$ -Strontiumnitratlösung.

$$1000 \text{ ccm Lösung enthalten } \frac{\text{Sr}(\text{NO}_3)_2}{2} = \frac{211.7}{2} = 105.8 \text{ g Sr}(\text{NO}_3)_2.$$

$$1 \text{ ccm} = 0.044 \text{ g Sr}; 1 \text{ Tropfen} = 0.0022 \text{ g Sr}.$$

Reaktionen.

Ammonium, Ammoniumcarbonat, Ammoniumoxalat, Natriumphosphat: Verhalten wie bei Baryum.

Verdünte Schwefelsäure und lösliche Sulfate: Strontiumsulfat, SrSO₄, weisser N., schwer löslich in kaltem Wasser (1:6900), löslich in kochender Salzsäure, unlöslich in Ammoniumsulfatlösung, wird beim Kochen mit Alkalicarbonatlösung in Carbonat, SrCO₃ übergeführt.

Kieselfluorwasserstoffsäure, in verdünnter Lösung: Keine Fällung.

Gipslösung: Strontiumsulfat, SrSO₄, weisser N., entsteht nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit, in verdünnterer Strontiumlösung erst nach mehrstündigem Stehen.

Kaliumchromat, in neutraler, nicht-saurer Lösung: Strontiumchromat, SrCrO₄, N. gelb, krystallisiert besteht — nur bei mikroskopischer Untersuchung zu sehen — aus einem Aggregat feiner, häufig zu Büschel vereinigter Krystallnadeln (Unterschied von BaCrO₄), löslich in Salz- und Salpetersäure sowie in Essigsäure. — Vgl. Fig. 4.

Fig. 4.



SrCrO₄.

Flammenfärbung: karmoisinrot.

Spektrum: verschiedene rote Linien und eine blaue Linie.

Calcium = Ca (40.1); Calciumion = Ca^{..}.

Calcium.

Man verwende eine $\frac{n}{1}$ -Calciumchloridlösung.

$$1000 \text{ ccm Lösung enthalten } \frac{\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{2} = \frac{219.1}{2} = 109.5 \text{ g (CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O)}.$$

$$1 \text{ ccm} = 0.02 \text{ g Ca}; 1 \text{ Tropfen} = 0.001 \text{ g Ca}.$$

Ammoniak, Ammoniumcarbonat, Natriumphosphat: Verhalten wie bei Baryum und Strontium.

Gipslösung, Kieselfluorwasserstoffsäure, Kaliumchromat: Keine Fällung.

Verdünnte Schwefelsäure und lösliche Sulfate, nur in nicht zu verdünnten Calciumsalzlösungen: Calciumsulfat, Gips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, weisser N., krystallinisch, löslich in etwa 400 T. kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol; versetzt man daher eine Gipslösung mit viel Alkohol, so fällt alles CaSO_4 aus; ferner löslich in heisser verdünnter Salzsäure; beim Erkalten dieser Lösung krystallisiert Calciumsulfat in glänzenden Nadeln zum grossen Teil wieder aus; auch löslich in heisser Ammoniumsulfat- oder Kaliumsulfatlösung. Es wird durch Ammoniumcarbonatlösung in der Kälte langsam, beim Erhitzen rasch in Calciumcarbonat übergeführt.

Ammoniumoxalat: Calciumoxalat, $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (bez. $3\text{H}_2\text{O}$)¹⁾, weisser, krystallinischer N.; das in der Kälte hergestellte Calciumoxalat ist sehr fein verteilt und daher nur schwer klar abzufiltrieren, in der Siedehitze dargestellt, ist es grob krystallinisch und leicht filtrierbar. Es ist in Wasser und Essigsäure nahezu unlöslich, aber in Mineralsäuren leicht löslich:



Ammoniak, welches die überschüssige Mineralsäure und die frei gewordene Essigsäure bindet, fällt aus solchen Lösungen Calciumoxalat unverändert wieder aus. — Durch Erhitzen mit Sodalösung wird es in Calciumcarbonat übergeführt: $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca} + \text{CO}_3\text{Na}_2 = \text{C}_2\text{O}_3\text{Na}_2 + \text{CO}_3\text{Ca}$.

Flammenfärbung: ziegelrot.

Spektrum: Vgl. den Abschnitt über Spektralanalyse.

Löslichkeitsverhalten der trocknen Chloride und Nitrate von Calcium, Strontium und Calcium gegen absoluten Alkohol.

	Baryum.	Strontium.	Calcium.
Chlorid:	unlöslich	löslich	löslich
Nitrat:	unlöslich	unlöslich	löslich.

Auch von einem Gemisch aus gleichen Teilen absolutem Alkohol und Aether werden Calciumchlorid und Calciumnitrat gelöst.

Sechste Gruppe.

Metalle, welche kein gemeinschaftliches Fällungsmittel haben:

Magnesium, Kalium, Natrium, Lithium (Ammonium).

Magnesium.

Magnesium = Mg (24, 36).

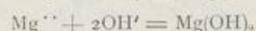
Man verwende eine $\frac{n}{1}$ -Magnesiumchloridlösung.

$$1000 \text{ ccm Lösung enthalten } \frac{\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{2} = \frac{293,3}{2} = 146,65 \text{ g (MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O)}.$$

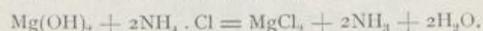
$$1 \text{ ccm} = 0,14665 \text{ g Mg; } 1 \text{ Tropfen} = 0,0006 \text{ g Mg.}$$

¹⁾ Vergl. die betreffenden Angaben unter Oxalsäure.

Kalium-, Natrium-, Baryum-, Strontium-, Calciumhydroxyd
(OH'-ion): Magnesiumhydroxyd, Mg(OH)₂:



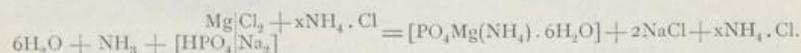
weisser, gallertiger N., sehr wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Säuren und in Ammoniumsalzen¹⁾:



Ammoniumhydroxyd: Mg(OH)₂, unvollständige Fällung des Magnesiums²⁾; ein erheblicher Teil des Magnesiums bleibt infolge der bei der Reaktion entstehenden Ammoniumsalze in Lösung: Zurückdrängung der Jonisation der an und für sich schwachen, also wenig dissoziierten Base Ammoniumhydroxyd durch Erhöhung der Konzentration der Ammoniumionen. Versetzt man daher ein Mg-salz erst mit Ammoniumchlorid, so entsteht durch Ammoniak überhaupt kein N. Es finden sich dann zu wenig OH'-ionen in der Lösung vor, als dass das »Löslichkeitsprodukt« des Magnesiumhydroxyds überschritten werden könnte. Ebenso wenig entsteht ein N., wenn man eine stark saure Magnesiumsalzlösung mit überschüssigem Ammoniak versetzt, weil auch hierbei reichlich Ammoniumsalz entsteht.

Alkalicarbonat: Basisches Magnesiumcarbonat von wechselnder Zusammensetzung, weisser, amorpher N., löslich in Säuren, zerfällt schon bei gelindem Glühen in MgO, CO₂ und H₂O. Die Zusammensetzung des N. ist abhängig von der Temperatur, bei welcher die Fällung ausgeführt wird, und der Konzentrationen der auf einander einwirkenden Stoffe — also von Magnesiumsalz und Alkalicarbonat.

Natriumphosphat bei Gegenwart von Ammoniak erzeugt in einer, mit Ammoniumchlorid versetzten Lösung eines Magnesiumsalzes einen weissen, krystallinischen N. von Magnesiumammoniumphosphat [PO₄Mg(NH₄).6H₂O] (Fig. 5):



In verdünnteren Mg-salzlösungen entsteht der N. erst bei längerem Stehen; tüchtiges Umschütteln begünstigt dann seine Abscheidung. Der N. ist schwer löslich in kaltem Wasser, noch weniger löslich in ammoniakhaltigem Wasser (weil dieses NH₄'-ionen enthält), leicht löslich in Säuren.

¹⁾ Man filtriere für diesen Versuch das gefällte Mg(OH)₂ ab und wasche es gut aus.

²⁾ Die früher gemachte Annahme, dass durch Ammoniak genau die Hälfte des Magnesiums als Mg(OH)₂ gefällt werde, während die andere Hälfte als [MgCl₄](NH₄)₂ in Lösung bleibe, trifft nach Treadwell (Z. f. anorg. Chem. Bd. 37) nicht zu.

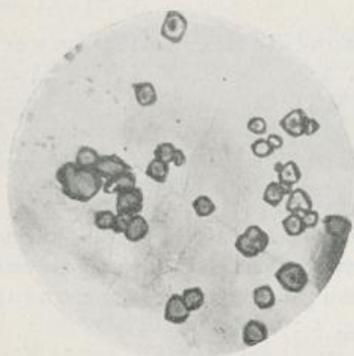
Fig. 5.



$PO_4Mg(NH_4) \cdot 6H_2O$.

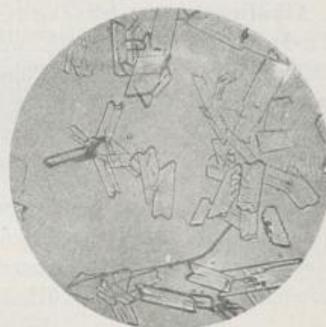
Kaliumarseniat, K_2HAsO_4 , fällt aus einer »Magnesiamischung« das analog zusammengesetzte, krystallinische Magnesiumammoniumarseniat, $[AsO_4Mg(NH_4) \cdot 6H_2O]$.

Fig. 6.



$[PtCl_6]K_2$.

Fig. 7.



$C_4H_4O_6KH$.

Kalium.

Kalium = K (39.15); Kaliumion = K⁺.

Man verwende eine $\frac{n}{1}$ -Kaliumchloridlösung.

1000 ccm enthalten KCl g = 74.6 g KCl.

1 ccm = 0.0392 g K; 1 Tropfen = 0.002 g K.

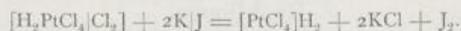
Reaktionen.

Platinichlorwasserstoffsäure, $PtCl_6H_2$ ¹⁾: Kaliumplatinchlorid $[PtCl_6]K_2$, gelber, kristallinischer N., ziemlich schwer löslich in kaltem

¹⁾ Dieses Reagens wird meist der Kürze wegen mit »Platinchlorid« bezeichnet. Reines Platinchlorid, $PtCl_4$, gibt mit Kaliumsalzen erst bei längerem Stehen eine Fällung von Kaliumplatinchlorid. — Platinichlorwasserstoffsäure krystallisiert in braunroten, sehr zerfließlichen Prismen von der Zusammensetzung $PtCl_6H_2 \cdot 6H_2O$.

Wasser, unlöslich in Alkohol; bei langsamer Ausscheidung krystallisiert es in schön ausgebildeten Oktaedern aus, die unter dem Mikroskope als solche leicht erkannt werden. Vergl. Fig. 6.

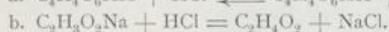
Jodkalium färbt Platinichlorwasserstoffsäure infolge der Ausscheidung von Jod braun; die Säure wird hierbei zu Platinchlorwasserstoffsäure reduziert



Das Kaliumsalz dieser Säure, $[\text{PtCl}_4]\text{K}_2$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisiert in rubinroten Prismen. Ist daher ein Jodid vorhanden, so muss man vor dem Anstellen der Probe die betreffende Substanz mit konzentrierter Salzsäure abdampfen, um den Jodwasserstoff vollständig zu entfernen.

Natriumcobaltinitrit, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{Na}_3$: Kaliumcobaltinitrit, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{K}_3$,¹⁾ gelber, pulveriger N., fast unlöslich in Wasser und Essigsäure, löslich in Mineralsäuren. Sehr empfindliche Probe auf Kalium, aber nur dann eindeutig, wenn Ammoniumsalze nicht zugegen sind.

Weinsäure, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{H}_2$: Saures Kaliumtartrat, Weinstein, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KH}^2$, weisser, krystallinischer N. (Fig. 7), schwer löslich in kaltem Wasser (1:100) und in verdünnter Essigsäure, leicht löslich in Mineralsäuren; die Fällung des Kaliums als Weinstein ist daher nur bei Gegenwart von Natriumacetat vollständig, weil dadurch die frei werdende Mineralsäure gebunden wird:

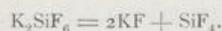


Tüchtiges Umschütteln beschleunigt die Abscheidung des Niederschlags.

Weinstein ist ferner löslich in Kali-, Natronlauge, Ammoniak und Alkalicarbonatlösungen, unlöslich in Alkohol.

Ueberehlorssäure, ClO_4H : Kaliumperchlorat, KClO_4 , weisser, krystallinischer N., schwer löslich in kaltem Wasser, in Säuren und Alkalien, fast unlöslich in Alkohol; zerfällt beim Glühen in Sauerstoff und Chlorkalium: $\text{KClO}_4 = \text{KCl} + 2\text{O}_2$.

Kieselfluorwasserstoffsäure, in grossem Ueberschuss: Kieselfluorkalium, SiF_6K_2 , gallertiger N., schwer löslich in Wasser und verdünnten Säuren, unlöslich in Alkohol, zerfällt beim Glühen in flüchtiges Siliciumfluorid und Kaliumfluorid, das zurückbleibt:



Flammenfärbung: violett.

Spektrum: Im roten Teil eine helle rote Linie.

¹⁾ Dieser Niederschlag ist stets natriumhaltig; seine Zusammensetzung entspricht also nicht ganz obiger Formel.

²⁾ Konstitutionsformel des Weinsteins = $\begin{array}{l} \text{CH}(\text{OH})-\text{CO}.\text{OK} \\ | \\ \text{CH}(\text{OH})-\text{CO}.\text{OH} \end{array}$

Natrium.

Natrium = Na (23.05). Natriumion = Na⁺.

Man verwende eine $\frac{n}{1}$ -Natriumchloridlösung.

1000 ccm Lösung enthalten NaCl g = 58,5 g NaCl.

1 ccm = 0.0585 g Na; 1 Tropfen = 0.003 g Na.

Reaktionen.

Platinichlorwasserstoffsäure, Ueberchlorsäure, Natriumkobaltinitrit, Weinsäure: Keine Fällung.

Natriumplatinchlorid, $\text{PtCl}_6\text{Na}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und wird auch von einer Mischung aus Alkohol und Aether gelöst; es krystallisiert in roten triklinen Säulen oder Tafeln.

Kaliumpyroantimoniat, $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{K}_2\text{H}_2$: Natriumpyroantimoniat, $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{Na}_2\text{H}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, weisser, krystallinischer N., schwer löslich in kaltem Wasser; sauer reagierende Flüssigkeiten müssen erst mit Kalilauge oder Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt werden, weil sonst weisse, amorphe Antimonsäure gefällt wird:



Fig. 8.



$\text{Sb}_2\text{O}_7\text{Na}_2\text{H}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Auch dürfen ausser Kalium oder Natrium keine anderen Metalle zugegen sein, da die meisten derselben mit Kaliumpyroantimoniat ebenfalls meist amorphe Niederschläge geben.

Flammenfärbung: gelb.

Spektrum: eine gelbe Linie, die mit der D-Linie des Sonnenspektrums zusammenfällt.

Lithium.

Lithium = Li (7.03); Lithiumion = Li⁺.

Man verwende eine nicht zu verdünnte, etwa 10⁰/oige Lösung von Lithiumchlorid.

Reaktionen:

Platinichlorwasserstoffsäure, Natriumkobaltinitrit, Weinsäure: keine Fällung.

Natriumphosphat: Lithiumphosphat, Li_3PO_4 , weisser, pulveriger N.,

bildet sich nur in konzentrierteren Lösungen, ist, im Unterschiede zu den Phosphaten von Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium, schmelzbar; die Fällung des Li_3PO_4 erfolgt in der Kälte langsam, rasch beim Aufkochen.

Natriumcarbonat: Lithiumcarbonat, Li_2CO_3 , weisser N., schwer löslich in kaltem Wasser. In verdünnten Lösungen sowie bei Gegenwart von viel Alkalichlorid oder Ammoniumchlorid entsteht kein Niederschlag.

Flammenfärbung: carminrot, wird durch das gelbe Natriumlicht verdeckt.

Spektrum: eine intensiv rote Linie in der Nähe der gelben Natriumlinie.

Ammonium = NH_4 (18); Ammoniumion = NH_4^+ . Ammonium.

Man verwende eine doppelnormale Ammoniumchloridlösung.

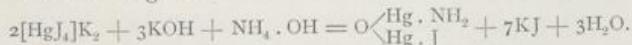
1000 ccm Lösung enthalten $2\text{NH}_4 \cdot \text{Cl} = 107 \text{ g } \text{NH}_4 \cdot \text{Cl}$.
 1 ccm = 0.036 g NH_4 ; 1 Tropfen = 0.0018 g NH_4 .

Reaktionen.

Kalium-, Natrium-, Baryum-, Calcium-, Magnesiumhydroxyd machen Ammoniak frei, das, besonders beim Erwärmen, entweicht und meist schon an seinem Geruche erkannt wird, ferner daran, dass die beim Kochen der Flüssigkeit auftretenden Dämpfe rotes Lackmuspapier blau und Curcumapapier rotbraun färben, sowie daran, dass weisse Nebel auftreten, wenn man seinen Dämpfen ein mit Salzsäure befeuchtetes Glasstab nähert: Bildung von Ammoniumchlorid. Ferner wird ein mit Mercuronitratlösung befeuchtetes Papier schwarz und ein mit Kupfersulfatlösung getränktes Papier blau, wenn sie ammoniakhaltigen Dämpfen ausgesetzt werden.

Nessler's Reagens: brauner oder rotbrauner N. von Oxydimercuramidjodid, $\text{O} \begin{array}{c} \text{Hg}-\text{NH}_2 \\ \text{Hg}-\text{J} \end{array}$; dies ist eine ausserordentlich empfindliche Probe auf Ammoniak; selbst die geringsten Spuren desselben oder von Ammoniumsalzen rufen eine gelbe oder gelbrote Färbung der Flüssigkeit hervor.

Nessler's Reagens ist eine durch Kalilauge alkalisch gemachte Lösung von Quecksilberjodidjodkalium, $[\text{HgJ}_4]\text{K}_2$, die mit Ammoniak in der folgenden Weise reagiert:



Man kann den hierbei entstehenden Niederschlag auch als Oxydimercuriammoniumjodid $\text{O} \begin{array}{c} \text{Hg} \\ \text{Hg} \end{array} \text{NH}_2\text{J}$ auffassen.

Platinichlorwasserstoffsäure: Ammoniumplatinchlorid, Platinsalmiak, $[\text{PtCl}_6](\text{NH}_4)_2$, gelber, krystallinischer N., verhält sich gegen Lösungsmittel wie Kaliumplatinchlorid, unterscheidet sich von diesem dadurch, dass es beim Glühen nur Platin zurücklässt: $[\text{Pt}|\text{Cl}_4|\text{Cl}_2(\text{NH}_4)_2] = \text{Pt} + 2\text{Cl}_2 + 2\text{NH}_4 \cdot \text{Cl}$ und beim Erhitzen mit Kalilauge Ammoniak entwickelt.

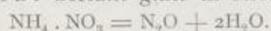
Natriumkobaltinitrit: Ammoniumkobaltinitrit, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ $(\text{NH}_4)_3$, gelber, in kaltem Wasser schwer löslicher Niederschlag.

Weinsäure + Natriumacetat: Saures Ammoniumtartrat, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6(\text{NH}_4)\text{H}$, weisser, krystallinischer N., verhält sich gegen Lösungsmittel wie Weinstein. — Liegt freies Ammoniak vor, so muss ein Ueberschuss von Weinsäure genommen werden.

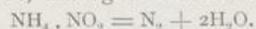
Verhalten beim Glühen. Alle Ammoniumsalze mit flüchtigen Säuren verflüchtigen sich beim Glühen vollständig, zum Teil unter Dissoziation, zum Teil unter vollständiger Zersetzung; die Salze mit nicht flüchtigen Säuren — Borsäure, Chromsäure, Phosphorsäure, Molybdänsäure, Wolframsäure — lassen die betreffende Säure, und Ammoniumdichromat, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, lässt Chromoxyd zurück. — Chlor-, Brom-, Jodammonium liefern ein weisses Sublimat; ihre Dämpfe sind teilweise in Halogenwasserstoff und Ammoniak dissoziiert:



Ammoniumnitrat zerfällt glatt in Stickstoffoxydul und Wasser:



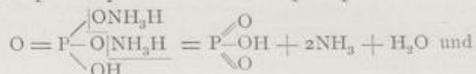
Ammoniumnitrit, analog in Stickstoff und Wasser:



Ammoniumsulfat in Stickstoff, Ammoniak, Schwefeldioxyd und Wasser:



Ammoniumphosphat lässt Metaphosphorsäure:



Ammoniumdichromat grünes Chromoxyd zurück:



Reaktionen der Anionen (Metalloide).

A. Anorganische Säuren mit ihren Anionen.

Erste Gruppe.

Derivate der Halogene.

Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, Fluorwasserstoff, Unterchlorige Säure, Chlorsäure, Jodsäure.

Chlorwasserstoff, HCl; Chlorion = Cl'.

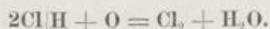
Chlorwasserstoff ist ein farbloses, in Wasser leicht lösliches Gas; 100 gr der bei 15° gesättigten wässrigen Lösung enthalten 42,3 g HCl; die konzentrierte Salzsäure des Handels enthält gewöhnlich nur 37 bis 38 Gew.-Prozente HCl (Sp. Gew. 1,18—1,19). Sie ist eine sehr starke Säure, in verdünnter wässriger Lösung weitgehend in ihre Ionen gespalten: $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{Cl}' + \text{H}^+$; in $\frac{n}{10}$ -Lösung beträgt die Dissoziation 93%. — Erhitzt man die konzentrierte Säure, so entweicht zunächst HCl-gas, das mit den Wasserdämpfen Nebel bildet, und zwar so lange, bis die Temperatur auf 110° gestiegen ist; dann destilliert unter Atmosphärendruck eine konstant siedende Säure mit 20,2% HCl über, deren Zusammensetzung nahezu der Formel ($\text{HCl} + 8\text{H}_2\text{O}$) entspricht. Wird andererseits eine stark verdünnte Salzsäure der Destillation unterworfen, so entweicht anfänglich nur Wasser, bis die Konzentration von 20,2% HCl erreicht ist; diese Säure siedet dann konstant bei 110°.

Die Salze des Chlorwasserstoffs, Chloride genannt, krystallisieren gut und sind meist in Wasser leicht löslich, ausgenommen sind:

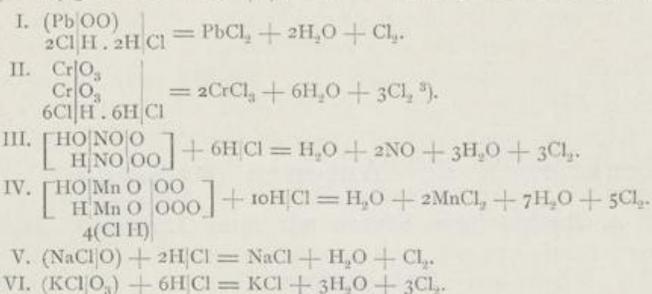
Silberchlorid AgCl, Mercurchlorid Hg_2Cl_2 , Bleichlorid PbCl_2 , Goldchlorür AuCl, Kupferchlorür CuCl, Platinchlorür PtCl_2 und einige basische Chloride, wie Antimonoxychlorid SbOCl , Wismutoxychlorid BiOCl .

Reaktionen.

Oxydationsmittel. Chlorwasserstoff wird verhältnismässig leicht im Sinne der Gleichung



zu Wasser und Chlor oxydiert¹⁾. Viele Oxydationsmittel wirken in dieser Weise auf Salzsäure oxydierend ein, wie Superoxyde (I.)²⁾, Chromsäure (II.), Salpetersäure (III.), Uebermangansäure (IV.), Hypochlorite (V), Chlorsäure und ihre Salze (VI.):



Das bei diesen Reaktionen auftretende Chlor wird meist erst beim Erhitzen frei und kann an seiner grünlichen Farbe, an seinem Geruche und dadurch erkannt werden, dass es beim Einleiten⁴⁾ in eine Jodkaliumlösung Jod ausscheidet, das sich in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff mit violetter Farbe löst.

Silbernitrat: Silberchlorid, AgCl. s. S. 91.

Bleinitrat: Bleichlorid, PbCl₂. s. S. 94.

Mercuronitrat: Quecksilberchlorür, Hg₂Cl₂. s. S. 96.

Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Erhitzt man eine trockene Mischung aus einem Chlorid und festem Kaliumdichromat mit einigen ccm konzentrierter Schwefelsäure, so entweichen braunrote Dämpfe von Chromylchlorid, CrO₂:Cl₂, die sich in vorgelegter Kali-, Natronlauge oder Ammoniak mit gelber Farbe lösen. Man führt diesen Versuch in einem trockenen Reagensglas aus und leitet die schweren Dämpfe des Chromylchlorids in ein schräg zu haltendes, weiteres Reagensglas, das verdünnte Alkalilauge oder Ammoniak enthält. — Die Schwefelsäure macht bei dieser Probe aus dem Dichromat CrO₃, aus dem Chlorid

¹⁾ Um diese Reaktion mit Hilfe des Luftsauerstoffs verwirklichen zu können, muss eine Kontaksubstanz, also eine katalytisch wirkende Substanz, zugegen sein. Nach dem Deaconverfahren kann man in der Tat obige Reaktion verwirklichen, wenn man das Gemenge von Salzsäure und Luft über erhitzte Bimssteinstücke leitet, die vorher mit Kupfervitriollösung durchtränkt, dann ausgeglüht wurden. Der Kupfervitriol-Bimsstein wirkt hierbei in ähnlicher Weise katalytisch wie das Platin bei der Vereinigung von SO₂ und O zu SO₃.

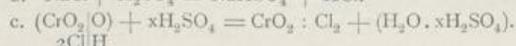
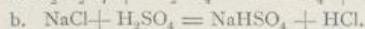
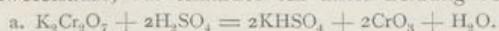
²⁾ Nicht aber Barymsuperoxyd BaO₂ und Natriumsuperoxyd, Na₂O₂, welche mit Salzsäure Wasserstoffsuperoxyd geben:



³⁾ Erhitzt man trockenes Chromtrioxyd im Chlorwasserstoffgas oder mit hochkonzentrierter Salzsäure, so entsteht hauptsächlich Chromylchlorid, CrO₂:Cl₂. S. unten.

⁴⁾ Da Chlor schwerer als Luft ist, lässt es sich wie eine Flüssigkeit von einem Reagensglase in das andere, das schräg zu halten ist, übergiessen. Man führe diese Versuche unter einem Abzuge aus!

HCl frei; beide wirken, unter dem Einflusse der wasserentziehenden Schwefelsäure, auf einander ein unter Bildung von CrO_2Cl_2 :



In dem erhaltenen gelben Destillate kann man, nach dem Ansäuern mit Essigsäure, mit Bleiacetat die Chromsäure nachweisen.

Durch diese Reaktion unterscheiden sich die Chloride wesentlich von den Bromiden und Jodiden, die unter denselben Bedingungen freies Brom und Jod geben, die sich in vorgelegtem Ammoniak farblos auflösen und ein chromsäurefreies Destillat liefern.

Bromwasserstoff = HBr; Bromion = Br'.

Jodwasserstoff = HJ; Jodion = J'.

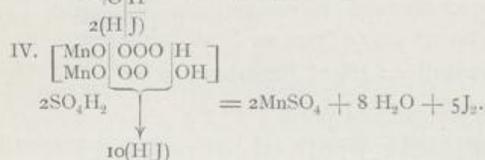
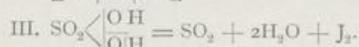
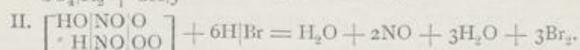
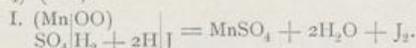
Brom- und Jodwasserstoff, bez. Br'- und J'-ion, sind in chemischer Hinsicht so vollkommene Analoga, dass ihr Verhalten gegen Reagentien zweckmässig zusammen behandelt wird. — Beide sind farblose, stechend riechende, an der Luft rauchende, also mit der Feuchtigkeit derselben Nebel bildende Gase, die in Wasser sehr leicht löslich sind; die bei 0° gesättigte wässrige Lösung von Bromwasserstoff enthält etwa 80% HBr und eine solche von Jodwasserstoff rund 90% HJ. Die wässrigen Lösungen von Brom- und Jodwasserstoff verhalten sich beim Erhitzen genau so wie die von Chlorwasserstoff; die konzentrierteren geben zunächst HBr, bez. HJ ab, die verdünnten Wasser, bis Säuren von bestimmter Konzentration erhalten werden, die dann einen konstanten Siedepunkt zeigen. Die unter Atmosphärendruck konstant siedende Lösung von Bromwasserstoff enthält 48% HBr und siedet bei 126° und die von Jodwasserstoff enthält 57% HJ und siedet ebenfalls 126°. Diese Säuren destillieren hierbei ohne Aenderung ihrer Zusammensetzung über. — Brom- und Jodwasserstoff sind sehr starke Säuren, in ein Zehntel normaler Lösung beträgt ihr Dissoziationsgrad 93%.

Bromide und Jodide sind hinsichtlich ihres Löslichkeitsverhaltens gegen Wasser ganze Analoga zu den Chloriden. Von Jodiden sind noch Quecksilberjodid, HgJ_2 und Palladiumjodür, PdJ_2 , in Wasser fast unlöslich, während HgCl_2 und HgBr_2 sowie PdCl_2 und PdBr_2 in Wasser löslich sind.

Reaktionen.

Oxydationsmittel. Jodwasserstoff wird schon durch den Sauerstoff der Luft zu Wasser und Jod oxydiert: $2\text{JH} + \text{O} = \text{J}_2 + \text{H}_2\text{O}$; eine wässrige Jodwasserstoffsäure färbt sich daher bei Luftzutritt alsbald braun, und bei längerem Stehen scheiden sich aus ihr zum Teil schön ausgebildete Krystalle von Jod aus. — Der Bromwasserstoff wird unter denselben Bedingungen zu Brom und Wasser oxydiert, nur ist dessen Oxydation bei weitem keine so vollständige wie die des HJ. — Wie der Luftsauerstoff wirken, nur viel energischer, fast alle Oxydationsmittel auf Jodwasserstoff und Bromwasserstoff oxydierend; stets wird Jod, bezw. Brom frei, die durch Ausschütteln mit Chloroform

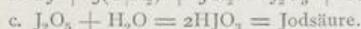
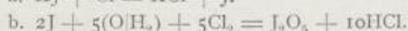
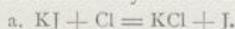
oder Schwefelkohlenstoff nachgewiesen werden können; Jod wird auch mit Stärkekleister erkannt. In diesem Sinne wirken auf HJ und HBr oxydierend: **Superoxyde** (Braunstein + verd. H₂SO₄, PbO₂ + Essigsäure, jeweils beim Erwärmen), (I.), **Konzentrierte Salpetersäure** (II.), **Konzentrierte Schwefelsäure** (III.), **Uebermangansäure** (KMnO₄ + verd. H₂SO₄) (IV.):



Die Probe mit konzentrierter Schwefelsäure lässt sich als Schichtprobe ausführen; man bringt einige ccm der Säure in ein Reagensglas und schichtet die Jodkalium- bzw. Bromkaliumlösung darüber; an der Berührungsfläche der beiden Schichten entsteht eine dunkelbraune bis schwarze Zone von ausgeschiedenem Jod, bzw. ein brauner Ring von Brom; bei vorsichtigem Umschütteln wird die gefärbte Zone breiter und auf Zusatz von viel Wasser verschwindet die Färbung wieder, weil hierbei der umgekehrte Prozess stattfindet:

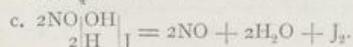
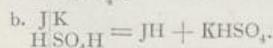
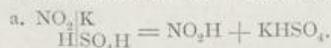


Chlorwasser macht aus Jodiden Jod frei (a.); beim Ausschütteln mit Chloroform färbt sich dieses violett; auf Zusatz von überschüssigem Chlorwasser tritt Entfärbung ein, indem das Jod zu farbloser Jodsäure oxydiert wird (b.):



Aus Bromwasserstoff und Bromiden verdrängt Chlor(wasser) Brom, das von Chloroform mit brauner Farbe gelöst und durch überschüssiges Chlorwasser in weingelbes Chlorbrom, ClBr, übergeführt wird. Eine vollständige Entfärbung des Chloroforms, wie dies beim Jod der Fall ist, tritt hierbei nicht ein. — Statt des Chloroforms kann bei diesen Versuchen auch Schwefelkohlenstoff genommen werden.

Salpetrige Säure, Alkalinitrit + verdünnte Schwefelsäure, macht aus Jodwasserstoff und Jodiden Jod frei, nicht aber aus Bromwasserstoff und Bromiden Brom:

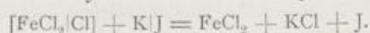


Wie salpetrige Säure verhält sich gegen HJ die rauchende Salpetersäure infolge ihres Gehaltes an Stickstoffdioxid:



Das frei gemachte Jod weise man mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff nach.

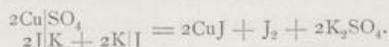
Ferrisalze: Jod aus Jodwasserstoff und Jodiden:



Bromide reagieren hierbei nicht.

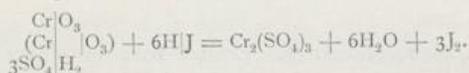
Diese und die vorige Probe kann man anwenden, wenn es sich um den Nachweis von Spuren Jodid neben viel Bromid handelt.

Kuprisalze werden durch Jodide — nicht aber durch Bromide — reduziert, indem sich ein braun gefärbtes Gemisch von Kupferjodür und Jod abscheidet:



Vermischt man die Kupfersulfatlösung erst mit schwefliger Säure, so wird weisses Kupferjodür erhalten, indem das Jod im Sinne obiger Gleichung mit schwefliger Säure in Reaktion tritt.

Kaliumdichromat und verdünnte Schwefelsäure machen schon in der Kälte aus Jodiden Jod frei, nachweisbar mit Chloroform; die Schwefelsäure macht hierbei aus einem Jodid Jodwasserstoff und aus dem Kaliumdichromat Chromsäure frei, die dann im Sinne der folgenden Gleichung aufeinander einwirken:



Bromide reagieren unter denselben Bedingungen nicht, das Chloroform bleibt beim Ausschütteln des Gemisches farblos.

Palladiumchlorür, PdCl_2 , aus Jodmetallen: Palladiumjodür, PdJ_2 , schwarzer N., löslich in Ammoniak und den Lösungen der Alkalijodide, unlöslich in Wasser, schwer löslich in verdünnter Salpetersäure. — Bromide werden durch PdCl_2 nicht ausgefällt. Die für Brom- und Jodwasserstoff charakteristischen unlöslichen oder schwer löslichen Bromide und Jodide von **Silber**, **Quecksilber** und **Blei** sind bei den betreffenden Metallen ausführlich behandelt.

Fluorwasserstoff = HF; **Fluorion** = F'.

Wasserfreier Fluorwasserstoff bildet eine bei 19° siedende, an der Luft rauchende, farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch, die in Wasser in jedem Verhältnisse löslich ist. Sie ist eine bedeutend schwächere Säure als die übrigen Halogenwasserstoffsäuren; von einer $\frac{1}{10}$ -normalen Flussäure beträgt der Dissoziationsgrad nur 13% . Mit Fluoriden vereinigt sich Fluorwasserstoff zu komplexen Metallfluorwasserstoffsäuren, wie $[\text{AgF}_2]\text{H}$, $[\text{NaF}_2]\text{H}$. — Das Natriumsalz einer solchen komplexen Aluminiumfluorwasserstoffsäure, $[\text{AlF}_6]\text{H}_3$ ist das Mineral Kryolith, $[\text{AlF}_6]\text{Na}_3$.

Die Fluoride der Alkalien, des Silbers, Aluminiums und Quecksilbers sind in Wasser löslich, die der alkalischen Erden, des Bleis, Kupfers und Zinks sind darin unlöslich oder schwer löslich.

Reaktionen.

Calciumchlorid: Calciumfluorid, CaF_2 , weisser, amorpher N., schwer löslich in heisser Salzsäure¹⁾; aus der salzsauren Lösung fällt überschüssiges Ammoniak Calciumfluorid unverändert wieder aus; auch in Salpetersäure ist es schwer löslich.

Baryumchlorid: Baryumfluorid, BaF_2 , weisser, voluminöser N., löslich in viel heisser Salzsäure oder Salpetersäure.

Konzentrierte Schwefelsäure entwickelt Fluorwasserstoffgas:



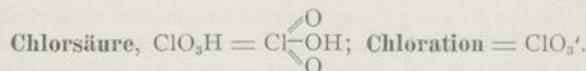
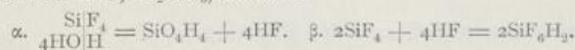
Will man den entweichenden Fluorwasserstoff nachweisen, so führt man den Versuch in einem Platintiegel aus, bedeckt diesen mit einer Uhrschale, die auf der dem Tiegel zugekehrten konvexen Seite mit Wachs überzogen ist; in dieser Wachsschicht legt man vor dem Versuch eine Stelle bloss und lässt den Tiegel entweder einige Minuten kalt stehen oder erhitzt ihn ganz gelinde und lässt ihn dann noch kurze Zeit stehen. Nimmt man hierauf die Wachsschicht weg, so ist die blossgelegte gewesene Stelle angeätzt. — Enthält die Substanz Kieselsäure, wie dies bei vielen fluorhaltigen Mineralien, wie Turmalin, der Fall ist, so versagt diese Probe, weil dann Fluor als Siliciumfluorid, SiF_4 , weggeht, welches Glas nicht ätzt. In diesem Falle führt man die folgende Probe aus.

Sand und Schwefelsäure. Erhitzt man in einem trockenen Reagensglase eine trockene, fluorhaltige Substanz mit wenig Sand und einigen ccm konzentrierter Schwefelsäure, so entweicht Siliciumfluoridgas, SiF_4 ; hält man in das Reagensglas einen Glasstab, an dem sich ein Wassertropfen befindet, so erstarrt dieser, infolge der Ausscheidung von Kieselsäure, zu einer Gallerte. Erklärung:

Die nach obiger Gleichung frei gewordene Flusssäure gibt mit dem Sand (SiO_2) Silicium-Tetrafluorid:



das durch Wasser in Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure, H_2SiF_6 , zerfällt:



Chlorsäure, erhalten durch Zersetzen von chlorsaurem Baryum, $(\text{ClO}_3)_2\text{Ba}$, mit der äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure, ist nur in wässriger Lösung be-

¹⁾ Man filtriere den N. durch ein Doppelfilterchen ab, wasche ihn aus und erhitze ihn dann mit Salzsäure.

kannt, die eine farblose, stark saure, in verdünntem Zustande ziemlich beständige Flüssigkeit bildet; je konzentrierter die Lösung ist, und je höher die Temperatur steigt, desto leichter zerfällt Chlorsäure in Chlor, Sauerstoff, Wasser und Ueberchlorsäure. Chlorsäure ist eine starke Säure, die in $\frac{n}{10}$ -normaler Lösung so stark dissoziiert ist wie Salzsäure; Dissoziationsgrad: 93⁰/₁₀₀.

Die Salze der Chlorsäure, Chlorate genannt, krystallisieren gut und sind meist in Wasser löslich; auch Silberchlorat, AgClO_3 , ist ein in Wasser (1:5) lösliches, krystallisierendes Salz. Ag^+ -ion erzeugt daher in Chloratlösungen, die also ClO_3^- -ionen enthalten, keinen N. (Unterschied von Cl^- -ion.) — Chlorate zersetzen sich beim Erhitzen; Kaliumchlorat zerfällt zunächst in Sauerstoff, Kaliumchlorid und Kaliumperchlorat:

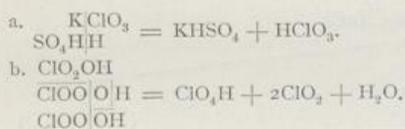


das Letztere gibt bei stärkerem Erhitzen seinen sämtlichen Sauerstoff ab unter Zurücklassung von Kaliumchlorid: $\text{KClO}_4 = \text{KCl} + 2\text{O}_2$.

Reaktionen.

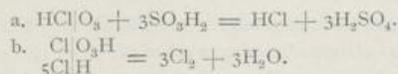
Salzsäure macht, besonders beim Erwärmen, Chlor frei (vergl. S. 148), erkennbar am Geruch, an der Farbe und an der bleichenden Wirkung auf blaues Lackmuspapier; man kann das Chlor auch in Jodkaliumlösung einleiten und das sich hierbei ausscheidende Jod nachweisen.

Konzentrierte Schwefelsäure. Bringt man einige Kryställchen Kaliumchlorat in ein trockenes Porzellanschälchen und giesst 1—2 ccm reine, konzentrierte Schwefelsäure darüber, so färbt sich diese durch entstandenes Chlordioxyd, ClO_2 , gelb bis orangefarben; nebenbei entstehen aus der Chlorsäure Ueberchlorsäure und Wasser:



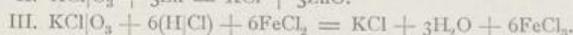
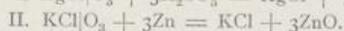
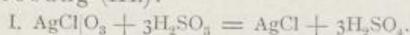
Schon bei ganz gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade entweicht das sehr explosive Chlordioxyd als ein gelbes, chlorähnlich riechendes Gas.

Schweflige Säure und Indigolösung. Versetzt man die Lösung eines Chlorats erst mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit wenig schwefliger Säure und schliesslich tropfenweise mit verdünnter Indigolösung, so wird die letztere entfärbt durch das freie Chlor, das in der Lösung entsteht:



Die **Reduktion der Chlorate zu Chloriden** kann herbeigeführt werden durch schweflige Säure (I.), Zinkstaub (II.) in Verbindung

mit Essigsäure beim Kochen, sowie durch eine salzsaure Eisenchlorürlösung (III):



Versetzt man eine klare Mischung von Silbernitrat- und Kaliumchloratlösung mit einigen Tropfen schwefliger Säure, so fällt sofort Chlorsilber aus.

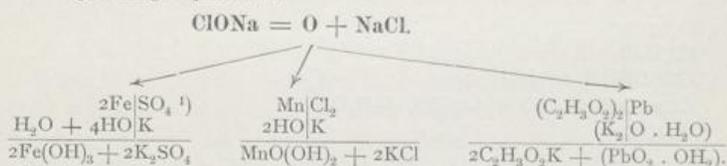
Unterchlorige Säure ClOH; **Hypochlorition** = ClO'.

Unterchlorige Säure ist nur in Lösung bekannt, erhalten durch Einleiten von Chlor in ein Gemisch von Quecksilberoxyd und Wasser und Abfiltrieren des entstandenen Quecksilberoxychlorides O(Hg₂Cl₂). Verdünnte Lösungen der unterchlorigen Säuren können, ohne wesentliche Zersetzung zu erleiden, werden destilliert; sie riechen chlorähnlich, sind wenig beständig und wirken bleichend auf Lackmus- und Indigolösung. Unterchlorige Säure ist eine sehr schwache Säure; ihre Salze, die Hypochlorite, sind bis jetzt als solche nicht erhalten worden, sondern nur in Gemischen mit Chloriden; sie sind, wie die unterchlorige Säure selbst, kräftig wirkende Oxydationsmittel, und zwar wirken sie meist in alkalischer Lösung. Unterschied von Chloraten. Die Hypochlorite sind in wässriger Lösung weitgehend hydrolytisch gespalten:

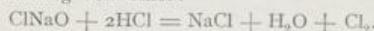


Reaktionen.

Oxydationswirkung. Eine Mischung aus Natriumhypochloritlösung und Natronlauge scheidet aus Ferro salzen braunes Ferrihydroxyd ab, aus Nickel- und Kobaltosalzen schwarzes Nickeloxydhydrat, Ni(OH)₂, bez. Kobaltoxydhydrat, Co(OH)₂ und aus Mangano salzen schwarzes Mangandioxydhydrat MnO(OH)₂ (gemengt mit Manganiten), ferner aus Bleiacetatlösung braunes Bleisuperoxydhydrat. Das Natriumhypochlorit wirkt hierbei im Sinne der folgenden Grundgleichung oxydierend:



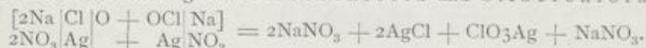
Salzsäure: Entwicklung von Chlor:



Jodkalium-Stärkekleister: Blaufärbung durch freigewordenes Jod; diese Reaktion verläuft nicht quantitativ, da sie reversibel ist:



Silbernitrat: Bildung von Silberchlorid und Silberchlorat:



Will man das Letztere nachweisen, so fälle man mit Ag' vollständig aus, filtriere ab und versetze das klare Filtrat mit einigen Tropfen schwefliger Säure (s. Chlorsäure); Bildung von Silberchlorid, das im Unterschiede zum Ag₂SO₃ in Salpetersäure unlöslich ist.

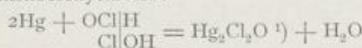
¹⁾ Oder 2CoCl₂ oder 2NiSO₄.

Unterscheidung von freiem Chlor, unterchloriger Säure und Chlorwasserstoff.

Schüttelt man Chlorwasser, das frei von Salzsäure ist, mit metallischem Quecksilber, so wird unter Bildung von Hg_2Cl_2 alles freie Chlor gebunden, das Filtrat rötet blaues Lackmuspapier nicht und gibt mit Silbernitrat kein Chlorsilber.

Chlorwasserstoff wird vom Quecksilber nicht gebunden; enthält daher das Chlorwasser freie Salzsäure, so ist diese im Filtrat vom Hg_2Cl_2 auffindbar; man erhält ein sauer reagierendes Filtrat, aus welchem Ag^+ Chlorsilber fällt.

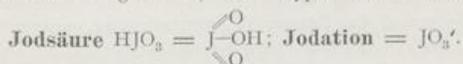
Unterchlorige Säure gibt mit Quecksilber gelb bis dunkelbraun gefärbte Niederschlag von Quecksilberoxychlorid:



und Hyperchlorite liefern gelbes Quecksilberoxyd:

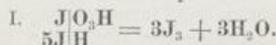


Beide Niederschläge sind in Salzsäure löslich. Man spült den erhaltenen und abfiltrierten N. mit Wasser gut aus und sucht ihn in verdünnter Salzsäure zu lösen; Hg_2Cl_2 würde ungelöst bleiben. Kann man dann im Filtrate Quecksilber nachweisen, so ist unterchlorige Säure, bezw. Hypochlorit vorhanden.

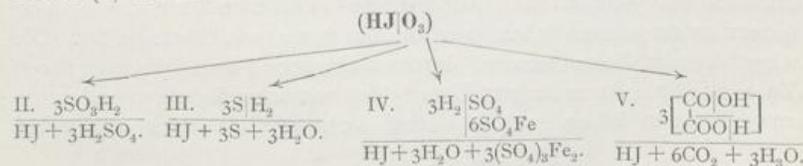


Jodsäure ist eine gut krystallisierende Substanz, die in Wasser leicht löslich, in Alkohol nahezu unlöslich ist. Mit Ausnahme der jodsäuren Alkalien sind die Jodate der übrigen Metalle in Wasser schwer löslich oder unlöslich. Die Alkalijodate zerfallen beim Glühen, analog den Chloraten, in Sauerstoff und Jodid: $KJO_3 = KJ + 3O$.

Jodsäure ist ein Oxydationsmittel; durch viele reduzierend wirkende Substanzen wird sie zu Jodwasserstoff reduziert, der sich mit nicht reduzierter Jodsäure sofort zu Wasser und Jod umsetzt:



Bei allen Reaktionen, bei welchen Jodsäure reduziert wird, entsteht daher freies Jod, das durch Ausschütteln mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff nachgewiesen werden kann. In diesem Sinne wirken auf Jodsäure reduzierend: Jodwasserstoff ($KJ + \text{verd. } H_2SO_4$) (I), Schweflige Säure (II), Schwefelwasserstoff (III), Eisenoxydulsalz + Säure (IV), Oxalsäure beim Kochen (V) und Zinkstaub beim Erhitzen:



Schweflige Säure darf nicht im Uebermass angewandt werden, weil sie sonst das ausgeschiedene Jod in Jodwasserstoff überführen würde. S. S. 150.

Schwefelsäure: Keine Ausscheidung von Jod. Unterschied von Jodwasserstoff.

Silbernitrat: Silberjodat, $AgJO_3$, weisser, käsiger, dem Chlorsilber ähnlicher N., fast unlöslich in verdünnter Salpetersäure, leicht löslich in Ammoniak;

1) Konstitutionsformel: $O \begin{matrix} \diagup \\ Hg-Cl \\ \diagdown \\ Hg-Cl \end{matrix}$

en-

Ka-
fällt

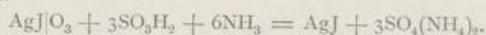
Chlor-
enen
uren
lor-
ung.
ite,
Chlo-
xy-
ter-
end

it-
aus
bez.
cyd-
ung
gen-

iese

iere
re
Sal-

schweiflige Säure fällt aus der ammoniakalischen Lösung des Silberjodates gelbes Silberjodid.



Durch dieses Verhalten unterscheidet sich das jodsaure Silber vom ähnlichen Chlorsilber.

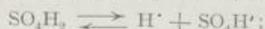
Zweite Gruppe.

Derivate der Elemente der „Schwefelgruppe“.

Schwefelsäure, schweflige Säure, Thioschwefelsäure, Schwefelwasserstoff, Chromsäure.

Schwefelsäure, $\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{SO}_2 \begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$; Sulfationen = SO_4'' und $\text{SO}_4\text{H}'$.

Die reinste absolute Schwefelsäure der Formel H_2SO_4 erhält man durch starkes Abkühlen der destillierten 98%igen Säure und Abgiessen des flüssig bleibenden Anteils von den ausgeschiedenen Schwefelsäurekrystallen, die bei $+10,5^\circ$ schmelzen. Wird diese absolute Schwefelsäure destilliert, so wird sie zunächst teilweise in Wasser und Schwefeltrioxyd zerlegt — wobei das letztere in Form schwerer, weisser Dämpfe entweicht — und zwar so lange, bis eine 98%ige Säure entstanden ist, die dann bei 338° konstant überdestilliert. — Kühlt man eine etwas Wasser enthaltende Schwefelsäure ab, so erhält man bei $+8^\circ$ schmelzende Krystalle des Schwefelsäuremonohydrates, $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{SO}(\text{OH})_2$. — Als zweibasische Säure bildet die Schwefelsäure in wässrigen Lösungen zwei Arten von Ionen; in konzentrierteren Lösungen findet sich vorzüglich das einwertige Anion, $\text{SO}_4\text{H}'$, vor:



in verdünnten Lösungen ist dieses weiter dissoziiert, sodass solche Lösungen vorwiegend das zweiwertige Sulfation SO_4'' enthalten:



In Lösungen findet also eine stufenweise Dissoziation der Schwefelsäure statt, wie dies bei allen mehrbasischen Säuren der Fall ist.

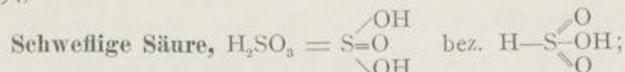
Die meisten schwefelsauren Salze, Sulfate, sind in Wasser löslich und krystallisieren gut; schwer löslich sind Calcium- und Mercurosulfat, sehr schwer löslich Blei- und Strontiumsulfat und nahezu unlöslich Baryumsulfat. Auch einige basische Sulfate sind in Wasser so gut wie unlöslich, werden aber dann von Säure gelöst. Die schwefelsauren Salze werden durch naszierenden Wasserstoff ($\text{Zn} + \text{HCl}$) nicht reduziert; Unterschied von schwefligsauren und unterschwefligsauren Salzen, welche hierbei Schwefelwasserstoff geben.

Reaktionen.

Heparprobe. Alle Sulfate geben die Heparprobe (s. S. 10).

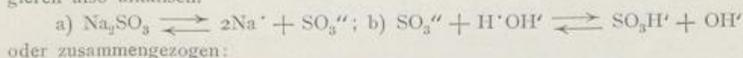
Baryumchlorid: Baryumsulfat, BaSO_4 , weiss, nahezu unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. In der Kälte gefälltes BaSO_4 ist sehr fein verteilt und daher schwer klar abzufiltrieren, während der in der Siedehitze hergestellte N. krystallinisch ausfällt und daher leicht filtrierbar ist. Siehe auch S. 138.

Bleiacetat: Bleisulfat, PbSO_4 , nur wenig löslich in Wasser und verdünnter Salpetersäure, leicht löslich in heisser Kali- und Natronlauge, sowie in basisch weinsaurem Ammonium; säuert man die letztere Lösung mit Essigsäure an, so fällt Kaliumchromat aus ihr gelbes Bleichromat (s. S. 94).



Sulfitionen = SO_3'' - und $\text{SO}_3\text{H}'$ -ion.

Schwefeldioxyd, SO_2 , ist ein farbloses, stechend riechendes, leicht verdichtbares Gas, das von Wasser und von Alkohol reichlich gelöst wird; bei Zimmertemperatur löst 1 Vol. Wasser 50 Vol. SO_2 ; diese wässrige Lösung enthält neben viel Schwefeldioxyd auch schweflige Säure, die aber als solche, wasserfrei, nicht darstellbar ist. — Schweflige Säure ist eine schwache Säure, deren Alkalisalze, wie die aller schwachen Säuren, in wässriger Lösung weitgehend hydrolytisch gespalten sind; derartige Lösungen bläuen daher rotes Lackmuspapier, reagieren also alkalisch.



Mit Ausnahme der Alkalisulfite sind die schwefligsauren Salze der übrigen Metalle in Wasser schwer löslich oder nahezu unlöslich, werden aber von Salz- und Salpetersäure gelöst.

Reaktionen.

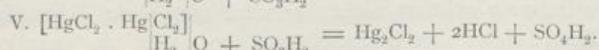
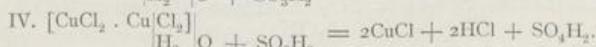
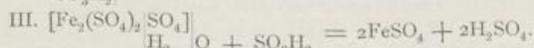
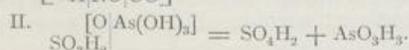
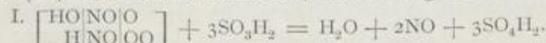
Heparprobe. Alle Sulfite geben die Heparprobe (s. S. 10).

Verdünnte Mineralsäuren machen aus Sulfiten Schwefeldioxyd frei, das an seinem stechenden Geruche leicht erkannt wird; beim Erwärmen tritt der Geruch deutlicher hervor.

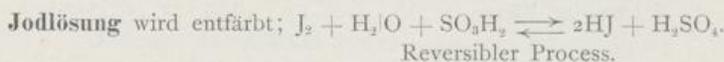
Oxydationsmittel. Die schweflige Säure nimmt in wässriger Lösung schon beim Stehen an der Luft Sauerstoff auf, indem sie zu Schwefelsäure oxydiert wird:



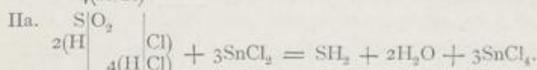
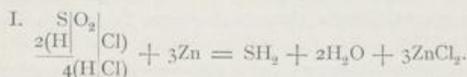
In der gleichen Weise wirken viele Oxydationsmittel; die wässrige Lösung der schwefligen Säure ist daher ein kräftig wirkendes Reduktionsmittel. Im Sinne der obigen Gleichung wirken auf schweflige Säure oxydierend ein: **Salpetersäure (I)**, **Chromsäure** ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{verd. HCl}$) s. S. 122, **Arsensäure (II)**, **Eisenoxydsalze (III)**, **Kupferoxydsalze (IV)**, **Quecksilberchlorid**, das zu Hg_2Cl_2 reduziert wird (V):



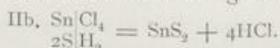
Die Reduktion des Kupferchlorids zu Chlorür, CuCl , gelingt nur dann, wenn man in die gesättigte Lösung des Chlorids, oder an dessen Stelle in die ebenfalls konzentrierte Lösung von Kupfersulfat und Chlor-natrium, Schwefligsäureanhydrid einleitet, wobei sich das Kupferchlorür als ein weisses, krystallinisches, an der Luft sich grün färbendes Pulver ausscheidet.



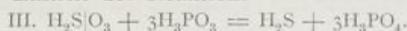
Reduktionsmittel. Naszierender Wasserstoff ($\text{Zn} + \text{HCl}$) (I), **Zinnchlorür + HCl** (II), **phosphorige Säure** (III) reduzieren schweflige Säure zu Schwefelwasserstoff, der ein mit Bleiacetatlösung befeuchtetes Stückchen Filtrierpapier braun bis schwarz färbt; bei den Proben mit Zinnchlorür und mit phosphoriger Säure muss das Gemisch erhitzt werden.



Der hierbei auftretende Schwefelwasserstoff fällt nach IIb das gebildete Zinnchlorid als gelbes Zinnsulfid aus:

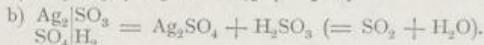


Bei dieser Probe entweicht also kein H_2S ; Erwärmen beschleunigt den Eintritt der Reaktion.

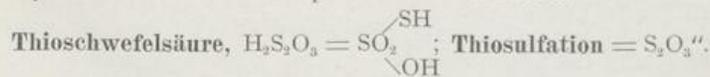


Hierbei wird also Schwefelwasserstoff frei, nachweisbar mit »Bleipapier«; gleichzeitig wird Schwefel ausgeschieden, wohl durch Einwirkung des H_2S auf nicht reduzierte schweflige Säure: $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Silbernitrat: Silbersulfit, Ag_2SO_3 , weisser, amorpher N., löslich in heisser verdünnter Salpetersäure und in Ammoniak, wird beim Kochen mit Wasser grau: Bildung von metallischem Silber und Silbersulfat:

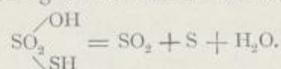


Zinkvitriol + Nitroprussidnatrium. Eine Sulfitlösung gibt, mit Zinkvitriollösung und wenig Nitroprussidnatrium versetzt, je nach der Menge Sulfit, einen roten Niederschlag oder eine rote Färbung; freie schweflige Säure muss erst neutralisiert werden. Ein Zusatz von wenig Ferrocyankalium erhöht die Empfindlichkeit der Probe.



Die freie Säure existiert nicht; versetzt man eine Thiosulfatlösung mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, so bleibt sie ganz kurze

Zeit klar, trübt sich aber alsbald milchigweiss, und schliesslich scheidet sich gelber Schwefel aus; beim Erwärmen der Flüssigkeit macht sich der Geruch des gleichzeitig entstandenen Schwefeldioxyd bemerkbar:

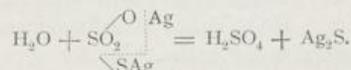


Die Thiosulfate sind meist gut krystallisierende Salze; die der Alkalimetalle sind in Wasser leicht, die der Erdalkalien schwerer löslich; viele Thiosulfate geben mit Natriumthiosulfat komplexe Salze.

Reaktionen.

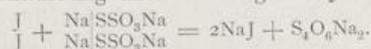
Verdünnte Säuren: S. oben.

Silbernitrat im Ueberschuss: Silberthiosulfat, $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, weisser N., färbt sich alsbald gelb, braun und schliesslich schwarz unter Bildung von Schwefelsilber:

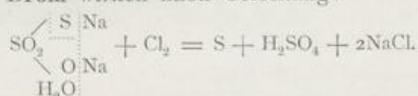


$\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ist im Ueberschuss des Natriumthiosulfats löslich.

Jodlösung: Entfärbung unter Bildung von Jodid und Tetrathionat:



Chlor und Brom wirken nach Gleichung:



Bei weiterem Einleiten von Chlor wird der erst ausgeschiedene Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert.

Nascierender Wasserstoff (Zn + verd. HCl) reduziert zu Schwefelwasserstoff.

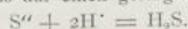
Schwefelwasserstoff SH_2 ; **Schwefelionen** = S'' - und SH' -ion.

Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, unangenehm riechendes Gas, welches von Wasser nicht sehr reichlich gelöst wird; 1 Vol. Wasser löst bei 10° 3.7, bei 20° 3.1 Vol. des Gases. Bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur sind 1 Mol. = SH_2 g = 34 g SH_2 in 12 Liter Wasser gelöst. Schwefelwasserstoff ist eine sehr schwache Säure; die wässrige Lösung, das Schwefelwasserstoffwasser, rötet blaues Lackmuspapier; aus einer solchen Lösung kann er durch Kochen leicht entfernt werden, was bei den wässrigen Lösungen von starken gasförmigen Säuren, wie von HCl und HBr, nicht der Fall ist. Wie aus der elektrischen Leitfähigkeit seiner wässrigen Lösungen hervorgeht, ist nur ein kleiner Teil des Schwefelwasserstoffs — wie dies bei allen sehr schwachen Säuren der Fall ist — in Ionen gespalten und zwar in SH' - und H' -ionen:



bei weitem der grösste Teil derselben ist als nicht dissoziierter Schwefelwasserstoff in der Lösung vorhanden.

Wenn daher in einer Lösung S'' -ionen oder SH' -ionen mit H' -ionen zusammen treffen, so vereinigen sie sich bis auf einen geringen Rest zu SH_2 :

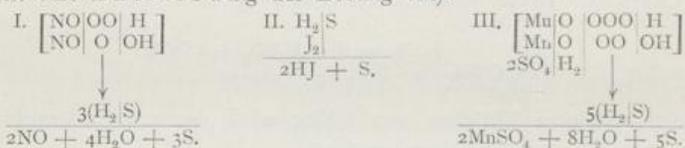


Dieser Vorgang spielt beim Auflösen der Schwefelmetalle in Säuren eine wichtige Rolle. Vergl. Schwefeleisen S. 123.

Von den Schwefelmetallen, den Sulfiden, sind nur die der Alkali- und Erdalkalimetalle in Wasser löslich, die der Schwermetalle sind darin unlöslich und bilden, frisch gefällt, amorphe, charakteristisch gefärbte Niederschläge. Die Sulfide zerfallen wieder in solche, welche wie As_2S_3 , Sb_2S_5 , SnS_2 in Alkalien und Schwefelalkalien zu Salzen — den Sulfosalzen — löslich sind und in solche, die sich wie CuS , PbS , Bi_2S_3 nur in Säuren zu Salzen lösen. Die ersteren Sulfide sind als Sulfosäureanhydride, die letzteren als Sulfobasenanhydride zu bezeichnen.

Reaktionen.

Oxydationsmittel. Schwefelwasserstoff wird in wässriger Lösung schon durch den Luftsauerstoff zu Wasser und Schwefel oxydiert: $SH_2 + O = S + H_2O$; daher ist Schwefelwasserstoffwasser durch ausgeschiedenen Schwefel meist trübe. In der gleichen Weise wie der Luftsauerstoff wirken sehr viele Oxydationsmittel auf H_2S oxydierend ein; wie konzentrierte **Salpetersäure** (I), **Chlor**¹⁾, **Brom**, **Jod** (II), **Chromsäure** ($K_2Cr_2O_7 + \text{verd. HCl}$) s. S. 122, **Eisenoxydsalze** (S. S. 124), **Jodsäure** (S. S. 155), **Uebermangansäure** (III) ($KMnO_4 + H_2SO_4$; hierbei tritt eine Entfärbung der Lösung ein):

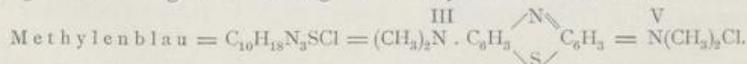


Man stelle diese Versuche mit einem gesättigten Schwefelwasserstoffwasser an.

Salzsäure macht aus vielen Sulfiden, besonders beim Erwärmen, Schwefelwasserstoff frei, der an der Schwärzung eines „Bleipapiers“ erkannt wird.

Nitroprussidnatrium, $[Fe(CN)_5(NO)]Na_2 + 2H_2O$, ruft in den Lösungen der Schwefelalkalien eine purpurrote Färbung hervor, die allmählich wieder verblasst; freier Schwefelwasserstoff reagiert hierbei nicht, wohl aber nach Zusatz von Kali- oder Natronlauge.

p-Amidodimethylanilinsulfat, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot H_2SO_4$. Versetzt man eine schwefelwasserstoffhaltige Lösung mit etwa $\frac{1}{10}$ ihres Volumens konzentrierter Salzsäure, dann mit wenig p-Amidodimethylanilinsulfat, schüttelt hierauf um, bis alles gelöst ist, und schliesslich mit 1–2 Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung, so färbt sich das Gemisch nach einiger Zeit infolge der Bildung von Methylenblau tiefblau.



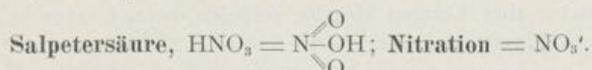
¹⁾ Infolgedessen auch Königswasser, das ja wie Chlor wirkt.

Diese Probe ist ausserordentlich empfindlich und eignet sich daher zum Nachweis minimaler Mengen von SH_2 , z. B. in Mineralwässern.

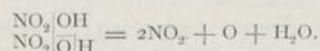
Dritte Gruppe.

Derivate der Elemente der „Stickstoffgruppe“.

Salpetersäure, Salpetrige Säure, Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure, Metaphosphorsäure, Phosphorige Säure.
(Arsenige Säure und Arsensäure s. S. 103 und 105).



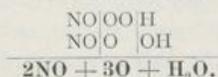
Die reine, absolute Salpetersäure, also die Säure HNO_3 , bildet eine farblose bei -40° festwerdende, unter Atmosphärendruck bei 86° siedende Flüssigkeit, die wenig beständig ist. Bei gewöhnlicher Temperatur wird sie schon durch das Sonnenlicht teilweise in Sauerstoff, Wasser und Stickstoffdioxid zerlegt; durch einen Gehalt an letzterem färbt sie sich dann gelb bis bräunlich:



Dieselbe Zersetzung tritt beim Erhitzen ein; bei 260° ist diese Zersetzung der Salpetersäure eine vollständige. Mit Wasser mischt sich Salpetersäure in jedem Verhältnisse; destilliert man eine verdünntere Säure, so geht zunächst nahezu reines Wasser über, bis die Konzentration von 68 % HNO_3 (spez. Gew. bei 15° 1.41) erreicht ist. Dann destilliert eine Säure von dieser Stärke konstant bei 120.5° über; dies ist die konzentrierte Salpetersäure der Laboratorien. — Salpetersäure ist eine sehr starke Säure; Dissoziationsgrad einer zehntelnormalen Säure: 93 %. — Mit Ausnahme einiger basischer Nitate sind die salpetersauren Salze in Wasser löslich und kristallisieren meist gut.

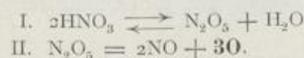
Reaktionen.

Salpetersäure wirkt als **kräftiges Oxydationsmittel**; hierbei wird sie meist zu Stickoxyd reduziert, so dass 2 Mol. derselben drei Atome Sauerstoff für die Oxydation disponibel machen:



Grundgleichung, nach welcher Salpetersäure fast immer auf oxydable Substanzen einwirkt.

Man kann hierbei auch annehmen, dass die Säure zum Teil in Wasser und ihr Anhydrid gespalten ist (I), und dass dieses dann in Stickoxyd und Sauerstoff (II) zerfällt:

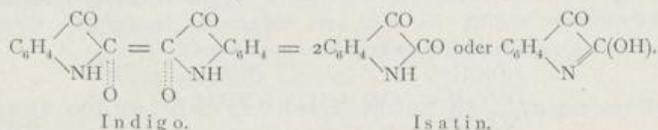


In diesem Sinne oxydiert Salpetersäure schweflige Säure zu Schwefelsäure (s. S. 157), Phosphor und phosphorige Säure

oder filtriert sie, fügt Jodkaliumlösung zu und schüttelt mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff aus, so zeigt eine violette Jodfärbung Salpetersäure an.

Reine verdünnte Salpetersäure macht aus Jodwasserstoff kein Jod frei. (Unterschied von salpetriger Säure.)

Indigo wird durch Salpetersäure zu Isatin oxydiert:



Man versetzt die Nitratlösung mit einigen ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure und lässt in die hierdurch heiss gewordene Lösung verdünnte Indigolösung zutropfen; jeder einfallende Tropfen wird fast sofort entfärbt; die schliesslich resultierende Isatinlösung ist gelblich bis bräunlich gefärbt.

Diphenylamin, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$. Schichtet man in einem Reagensglase über einige ccm »Diphenylaminreagens«¹⁾ eine nitrathaltige Lösung, so entsteht an der Grenze beider Schichten alsbald ein tiefblau gefärbter Ring; auf Zusatz von Wasser verschwindet die blaue Färbung. — Diese höchstempfindliche Probe ist keine spezifische auf Salpetersäure, da sich viele Oxydationsmittel, wie Chlorwasser, unterchlorige Säure, salpetrige Säure, Ferrisalze, Selensäure u. a. ebenso verhalten.

Brucin, $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$. Löst man wenig Brucin in reiner konzentrierter Schwefelsäure auf und fügt einige Tropfen einer verdünnten Lösung von Salpetersäure oder eines Nitrats hinzu, so tritt eine rote bis rotgelbe Färbung auf, die allmählich in Gelb übergeht. — Man kann auch eine Brucinlösung verwenden, welche 0.2 g Brucin in 100 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure enthält.

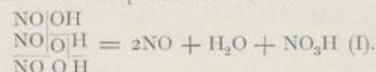
Reduktion zu Ammoniak durch naszierenden Wasserstoff kann sowohl in saurer ($\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4$), als in alkalischer Lösung erfolgen; im letzteren Falle erhitzt man die Nitratlösung mit Zinkfeile, Eisenpulver und Natronlauge zum Sieden und sucht in den entweichenden Dämpfen das entstandene Ammoniak nachzuweisen. Auch Zinkstaub oder die Devarda'sche Legierung kann genommen werden.

Freie Salpetersäure erkennt man daran, dass sie schon in der Kälte oder beim Erwärmen mit metallischem Kupfer gelbrote Dämpfe von Stickstoffdioxid entwickelt; stark verdünnte Salpetersäure muss erst durch Eindampfen konzentriert werden; die officinelle Salpetersäure mit einem Gehalt von 25 % HNO_3 zeigt das angegebene Verhalten gegen Kupfer.

¹⁾ 0.5 g Diphenylamin + 100 ccm reine konzentrierte Schwefelsäure + 20 ccm Wasser. Dieses Reagens hält sich in gut verschlossenen Flaschen längere Zeit.

Salpetrige Säure $\text{HNO}_2 = \text{N} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$ oder $\text{H}\cdot\text{NO}_2$; **Nitrition** = NO_2' .

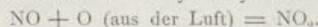
Wasserfreie salpetrige Säure ist bis jetzt nicht erhalten worden; beim Erhitzen von Salpetersäure vom sp. Gew. 1.3 bis 1.35 mit weissem Arsenik (As_2O_3) oder mit Stärkemehl erhält man rote Dämpfe, die, durch eine Kältemischung abgekühlt, zu einer blau bis grün gefärbten Flüssigkeit verdichtet werden können und die mit eiskaltem Wasser eine blaugrüne Lösung liefern, die salpetrige Säure neben Salpetersäure enthält, die aber beim Stehenlassen beständig Stickoxyd, NO , entwickelt und die schliesslich Salpetersäure zurücklässt:



Eine wässrige Lösung, welche NO_2H enthält, wirkt sowohl oxydierend (z. B. gegen Jodwasserstoff), als auch reduzierend (z. B. gegen Uebermangansäure). S. unten. Die Salze der salpetrigen Säure, die Nitrite, sind beständiger als die freie Säure und die meisten derselben sind in Wasser wie auch in Alkohol löslich.

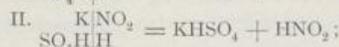
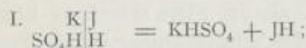
Reaktionen.

Verdünnte Mineralsäuren: Entwicklung brauner Dämpfe von NO_2 , besonders beim Erwärmen; die frei gewordene salpetrige Säure wird nach obiger Gleichung I. zersetzt und das gebildete Stickoxyd durch den Luftsauerstoff weiter zu Stickstoffdioxyd oxydiert:



Essigsäure zersetzt beim Erhitzen ebenfalls Nitrite unter Entwicklung von NO_2 .

Jodwasserstoff ($\text{KJ} + \text{verdünnte } \text{H}_2\text{SO}_4$). Versetzt man eine Nitritlösung erst mit wenig Jodkaliumlösung, dann mit verdünnter Schwefelsäure, so wird Jod frei, das mit Hülfe von Chloroform oder Schwefelkohlenstoff oder mit Stärkekleister nachgewiesen werden kann. — Die verdünnte Schwefelsäure macht aus dem Jodkalium Jodwasserstoff (I), aus dem Nitrit salpetrige Säure (II) frei, die dann nach III aufeinander einwirken:



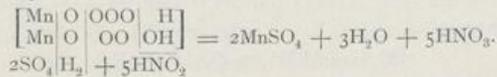
In neutraler oder alkalischer Lösung findet keine Reaktion statt. Aeusserst empfindliche, aber nicht charakteristische Probe auf NO_2' .

Indigolösung. Die mit reiner Schwefelsäure angesäuerte Nitritlösung verhält sich in der Wärme gerade so wie eine Nitratlösung.

Ferrosalz. Säuert man eine kalt gesättigte Ferrosulfatlösung mit verd. Schwefelsäure etwas an und schichtet eine verdünnte Nitritlösung vorsichtig darüber, so bildet sich an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten ein dunkelbrauner Ring ($\text{NO} + \text{FeSO}_4$). — Die Salpetersäure gibt die Probe, in dieser Weise ausgeführt, nicht.

Silberrnitrat: Silbernitrit, AgNO_2 , weisser, aus feinen Kristallnadeln bestehender N., sehr schwer löslich in kaltem Wasser (etwa 1:300), bedeutend leichter löslich in siedendem Wasser.

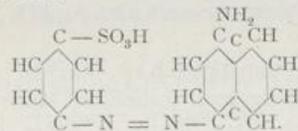
Uebermangansäure. Versetzt man eine mit Schwefelsäure angesäuerte, auf etwa 40° erwärmte Lösung von Kaliumpermanganat mit einer Nitritlösung, so wird die erstere entfärbt, indem die salpetrige Säure zu Salpetersäure oxydiert wird:



Reaktionen, die auf der Bildung von **Azofarbstoffen** beruhen.

Diese meist sehr empfindlichen Proben auf salpetrige Säure wendet man nur dann an, wenn man, wie dies bei der Untersuchung von Trinkwasser der Fall ist, auf Spuren von Nitrit zu fahnden hat. Man kann hierbei folgendes Reagens anwenden: Man löst 0.1 g α -Naphthylamin, $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2$, in 100 ccm Wasser und 5 ccm Eisessig und vermischt diese Lösung mit derjenigen von 1 g Sulfanilsäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{SO}_3\text{H})$ 1.4 in 100 ccm Wasser; diese Mischung muss in wohlverschlossenen Flaschen aufbewahrt werden; sollte sie sich mit der Zeit röten, so kann sie durch Schütteln mit wenig Zinkstaub und darauffolgendes Abfiltrieren wieder farblos erhalten werden. Versetzt man einige ccm dieser Lösung mit einer Spur Nitrit, so tritt eine intensive Rotfärbung auf; ist viel salpetrige Säure in der Lösung vorhanden, so entsteht ein roter N. Für 100 ccm Trinkwasser verwende man 4 ccm von obigem Reagens, rühre um, lasse bedeckt 5 bis 10 Minuten lang stehen; färbt sich dieses Gemisch hierbei nicht rot, so ist das Wasser frei von Nitrit.

Der bei dieser Reaktion sich bildende Azofarbstoff, die **Azobenzolnaphthylaminsulfosäure**, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{SO}_3$, kommt in der Weise zu Stande, dass die Sulfanilsäure durch die NO_2H in ihre Diazoverbindung übergeführt wird, die sich mit dem α -Naphthylamin zum Azofarbstoff verkuppelt; dem fertigen Farbstoff kommt die folgende Konstitutionsformel zu:



Phosphorsäure $\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{OP} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$; **Phosphationen** = PO_4''' , $\text{PO}_4\text{H}''$, $\text{PO}_4\text{H}_3'$.

Phosphorsäure, auch gewöhnliche oder Orthophosphorsäure genannt, wird in der Regel als ein dicker, zäher Syrup erhalten, der nur langsam und schwierig kristallisiert und in Wasser sehr leicht löslich ist. Im Unterschiede zu vielen anderen anorganischen Säuren ist Phosphorsäure beim Erhitzen nicht flüchtig; bei etwa 250° geht sie unter Wasserverlust in **Pyrophosphorsäure**, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, über, die bei stärkerem Erhitzen unter abermaliger Abgabe von Wasser **Metaphosphorsäure**, HPO_3 , liefert. — Orthophosphorsäure ist eine dreibasische, nur mittelstarke Säure, denn die elektrische Leitfähigkeit der verdünnten wässrigen Säure ist verhältnismässig gering; ein Mol. Phosphorsäure = PO_4H_3 g, = 98 g H_3PO_4 in 10 Liter Wasser gelöst, enthält nur ein Viertel soviel Wasserstoffionen als eine

gleich grosse Wassermenge, welche 1 Mol Salzsäure = HCl g = 36.45 g HCl in Lösung enthält¹⁾. Die Phosphorsäure kann in wässriger Lösung in dreifacher Weise und zwar stufenweise elektrolytisch gespalten sein:

I. Stufe: $\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{H}^+ + \text{PO}_4\text{H}_2'$ erfolgt leicht.

II. Stufe: $\text{PO}_4\text{H}_2' = \text{H}^+ + \text{PO}_4\text{H}''$ erfolgt in geringer Menge.

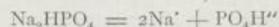
III. Stufe: $\text{PO}_4\text{H}'' = \text{H}^+ + \text{PO}_4'''$ erfolgt nur spurenweise.

Die wässrige Lösung eines tertiären Alkaliphosphats, PO_4Me_3 , reagiert alkalisch, weil das entsprechende Ion PO_4''' nicht bestehen kann, sondern sich mit Wasser umsetzt zu

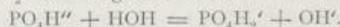


die OH'-ionen bedingen dann die alkalische Reaktion der Lösung.

Auch die Lösungen der sekundären Alkaliphosphate, PO_4HMe_2 , reagieren aus demselben Grunde schwach alkalisch, weil das nach Gleichung



zuerst gebildete Anion $\text{PO}_4\text{H}''$ durch Hydrolyse unter Freiwerden von OH'-ionen, zum Teil wenigstens, in $\text{PO}_4\text{H}_2'$ -ion übergeführt wird:



Die Alkaliphosphate und die zweifach sauren, also primären, Phosphate der alkalischen Erden, wie $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ sind in Wasser löslich, während die sekundären und tertiären Phosphate der letzteren Metalle, wie BaHPO_4 und $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, sowie die Phosphate der Erd- und Schwermetalle in Wasser nahezu unlöslich sind; die meisten der letzteren Salze werden aber von Salzsäure und Salpetersäure gelöst. — Phosphorsäure wird durch naszierenden Wasserstoff (Zn + HCl oder H_2SO_4) nicht zu Phosphorwasserstoff, PH_3 , reduziert. Unterschied von phosphoriger und unterphosphoriger Säure, die hierbei PH_3 liefern.

Reaktionen.

Magnesiämischung²⁾: Magnesiämammoniumphosphat, $\text{PO}_4\text{Mg}(\text{NH}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, weisser kristallinischer N. S. S. 141.

Silbernitrat: Silberphosphat, Ag_3PO_4 , gelber, flockiger N. S. S. 93.

Eisenchlorid: Ferriphosphat, FePO_4 , gelblichweisser, amorpher N., unlöslich in Essigsäure, löslich in Mineralsäuren; die Fällung der Phosphorsäure durch Eisenchlorid ist daher nur dann vollständig, wenn man Alkaliacetat zufügt. Ferriphosphat ist auch in Eisenchlorid- und Ferriacetatlösung in geringer Menge löslich.

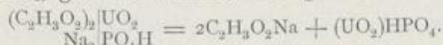
Ammoniummolybdat-Reagens. Versetzt man eine Phosphatlösung mit einem Ueberschuss von diesem Reagens und erwärmt ganz gelinde, auf etwa 40°, so färbt sie sich zunächst gelb, und alsbald scheidet sich ein gelber, kristallinischer Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammonium, $[\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12}(\text{NH}_4)_3]$, aus; der N. ist leicht löslich in Ammoniak und wird beim Ansäuern dieser Lösung mit Salpetersäure unverändert wieder ausgefällt; auch in viel Alkaliphosphatlösung ist er in

¹⁾ Nach W. Ostwald, »Grundlinien der anorganischen Chemie«. II. Auflage.

²⁾ Klare Mischung aus Mg-salz + $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ + $\text{NH}_4 \cdot \text{OH}$.

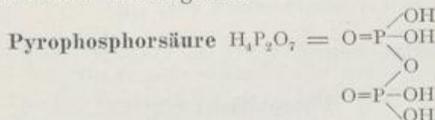
erheblicher Menge löslich. — Um die grosse Empfindlichkeit dieser Probe kennen zu lernen, nehme man einen Tropfen einer Alkaliphosphatlösung auf 10 ccm Wasser und stelle damit die Reaktion an. — Salzsäure sowie grössere Mengen von Chloriden verhindern die Reaktion entweder gänzlich oder beeinträchtigen sie stark. — Schwefelwasserstoff muss erst weggekocht werden, weil er einen blauen N. erzeugen würde; auch andere Reduktionsmittel, wie Zinnchlorür, wirken auf die Probe störend ein.

Uranylacetat oder Uranylnitrat + Natriumacetat: Uranylphosphat, $(\text{UO}_2)\text{HPO}_4$, gelblich weisser, flockiger N.:



Bei Gegenwart von Ammoniumacetat fällt Uranylammuniumphosphat, $[\text{PO}_4(\text{UO}_2)(\text{NH}_4)]$ aus. S. S. 127.

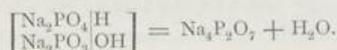
Bleiacetat: Bleiphosphat, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, weisser N., löslich in Salpetersäure, fast unlöslich in Essigsäure.



entsteht beim Erhitzen von Orthophosphorsäure auf etwa 250°; sie bildet eine glasige Masse, die in wässriger Lösung unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser allmählich in Orthophosphorsäure übergeht; Erhitzen beschleunigt diesen Uebergang. Die Pyrophosphate der Alkalimetalle sind in Wasser löslich, die der übrigen Metalle darin unlöslich oder schwer löslich; sie entstehen beim Glühen der sekundären Orthophosphate PO_4HMe_2 .

Reaktionen.

Man glühe in einem Tiegel Dinatriumphosphat, $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H} + 12\text{H}_2\text{O}$, anfangs nur gelinde bis alles Krystallwasser entfernt ist, dann stärker und zwar solange, bis eine herausgenommene und in Wasser gelöste Probe mit Silbernitrat einen rein weissen N. gibt:

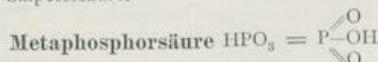


Die Lösung des Glührückstandes verwende man für die folgenden Reaktionen.

Ammoniummolybdat: Keine Fällung; bei längerem Stehen oder beim Erhitzen scheidet sich infolge des Ueberganges der Pyro- in Orthophosphorsäure gelbes phosphormolybdänsaures Ammonium aus.

Magnesiämischung: in stark verdünnten Lösungen keine Fällung; beim Kochen scheidet sich allmählich Magnesiumpyrophosphat, $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, aus; konzentriertere Lösungen geben sofort einen Niederschlag.

Silbernitrat: Silberpyrophosphat, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$, weisser N., leicht löslich in Ammoniak und in Salpetersäure.



bildet eine farblose, glasige, an der Luft zerfliessliche Masse, die in Wasser leicht löslich ist; kocht man ihre wässrige Lösung, so geht die Säure in Orthophosphor-

säure über. Das Natriummetaphosphat entsteht beim Glühen des primären Natriumphosphats (I) wie auch des Natriumammoniumphosphats (Phosphorsalz) (II):



Reaktionen.

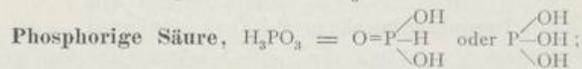
Ammoniummolybdat: Verhalten wie bei Pyrophosphorsäure.

Magnesiemischung: Keine Fällung in den verdünnten Lösungen der Säure und ihrer Salze.

Silbernitrat. Silbermetaphosphat, AgPO_3 , weiss, löslich in Salpetersäure und in Ammoniak.

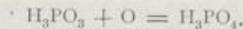
Eiweisslösung; die freie Metaphosphorsäure koaguliert Eiweisslösung; durch die Alkalimetaphosphate erfolgt erst auf Zusatz von Essigsäure Koagulation.

Naszrierender Wasserstoff ($\text{Zn} + \text{HCl}$) reduziert weder Meta- noch Pyrophosphorsäure zu Phosphorwasserstoff PH_3 .



Phosphition: $\text{PO}_3\text{H}''$.

Phosphorige Säure bildet durchsichtige, zerfliessliche, in Wasser leicht lösliche Krystalle, geht in wässriger Lösung an der Luft unter Sauerstoffaufnahme in Phosphorsäure über:



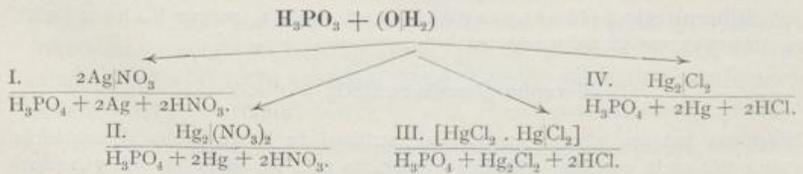
In der gleichen Weise, nur erheblich rascher, wirken fast alle Oxydationsmittel auf phosphorige Säure ein, wie Chlor, Brom, Jod bei Gegenwart von Wasser, Kaliumpermanganat, Salpetersäure u. a. Phosphorige Säure wirkt daher reduzierend. Sie ist zweibasisch und bildet Salze der allgemeinen Formeln $\text{PO}_3\text{H}_2\text{Me}$ und PO_3HMe_2 .

Mit Ausnahme der Alkaliphosphite sind die phosphorigsauren Salze der übrigen Metalle in Wasser unlöslich.

Reaktionen.

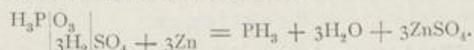
Baryum-, Calciumchlorid: BaHPO_3 , weisse N., löslich in Mineralsäuren und in Essigsäure.

Reduzierende Wirkung der PO_3H_3 . Silbernitrat wird durch phosphorige Säure beim Erwärmen zu metallischem Silber (I.), Mercuronitrat beim Erwärmen zu grauem metallischem Quecksilber (II.) und Quecksilberchlorid wird in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen zu Quecksilberchlorür (III.) reduziert; durch überschüssige phosphorige Säure wird dieses beim Kochen zu grauem Quecksilber reduziert (IV.).

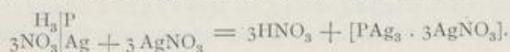


Bei all diesen Reaktionen beteiligt sich Wasser, dessen Sauerstoff die phosphorige Säure zu Phosphorsäure oxydiert und dessen Wasserstoff sich mit dem Anion eines zugesetzten Salzes verbindet.

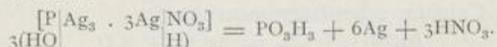
Naszierender Wasserstoff, Zink + verdünnte Schwefelsäure, reduziert die phosphorige Säure zu Phosphorwasserstoff:



Man bringt zu diesem Zwecke Zink, verdünnte Schwefelsäure und wenig phosphorige Säure in ein Reagenzglas und hält, zum Nachweise des entstandenen PH_3 , über die Oeffnung desselben einen Filtrierpapierstreifen¹⁾, der mit einer konzentrierten Lösung von Silbernitrat (1 + 1) befeuchtet ist; dieser färbt sich gelb durch die gebildete Molekülverbindung Phosphorsilber-Silbernitrat:



Beim Befeuchten mit Wasser färben sich die Flecken schwarz, infolge der Ausscheidung von Silber:

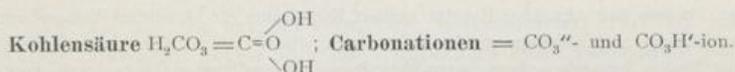


Lässt man den Wasserstoff, der PH_3 -haltig ist, aus einer mit Platinspitze versehenen Glasröhre ausströmen und entzündet ihn dann, so erhält man eine smaragdgrüne Flamme, die besonders gut sichtbar wird, wenn man eine Porzellanschale dahinter hält und den Versuch im verdunkelten Raume ausführt.

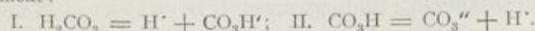
Vierte Gruppe.

Derivate der Elemente der „Kohlenstoffgruppe“.

Kohlensäure, Kieselsäure.



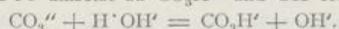
Sättigt man Wasser mit Kohlendioxyd, CO_2 , wie es durch Glühen von Carbonaten oder Zersetzen derselben mit Säuren entsteht, so erhält man eine Lösung, welche gegen Lackmus schwach sauer reagiert; dieser Farbstoff wird freilich nicht zwiebelrot, sondern nur weinrot gefärbt; dies hängt aber damit zusammen, dass die Konzentration der Wasserstoffionen, welche in der wässerigen Lösung unter gewöhnlichem Druck entstehen, eine sehr geringe ist. Vermehrt man aber durch Anwendung eines höheren Druckes den Gehalt des Wassers an Kohlensäure und somit auch an Wasserstoff-ionen, so färben die hierbei erhaltenen wässerigen Lösungen — wie die anderer Säuren — den Lackmusfarbstoff zwiebelrot. Dies ist aber ein Beweis dafür, dass das Kohlendioxyd, wenigstens zum Teil, sich in Wasser zu Kohlensäure löst: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$, die, als zweibasische Säure grösstenteils nach I. und II. elektrolytisch gespalten ist, und somit Wasserstoff-ionen in Lösung scheidet:



In wässeriger Lösung der Kohlensäure entsteht vorwiegend das einwertige Anion $\text{CO}_3\text{H}'$; aus diesem Grunde, und da die Kohlensäure eine sehr schwache Säure

¹⁾ Zweckmässigerweise verschliesst man die Oeffnung mit einem Wattepfropf und hält darüber das »Silberpapier«.

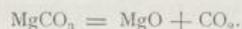
ist, reagieren auch die Lösungen der sekundären Alkalicarbonate wie K_2CO_3 und Na_2CO_3 alkalisch, da das zunächst nach $CO_3Na_2 = 2Na' + CO_3''$ entstehende CO_3'' -ion sich mit Wasser umsetzt zu CO_3H' - und OH' -ion:



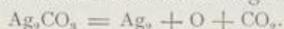
Hydroxylion bedingt aber die alkalische Reaktion dieser Lösungen.

Reaktionen.

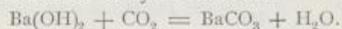
Glühen. Mit Ausnahme der Alkalicarbonate zerfallen die kohlen-sauren Salze der übrigen Metalle in Metalloxyd und Kohlen-dioxyd:



Silbercarbonat lässt metallisches Ag zurück.



Säuren, auch stark verdünnte, machen aus Carbonaten Kohlen-dioxyd frei, das unter Aufbrausen entweicht; leitet man das entweichende Gas in klares Kalk- oder Barytwasser, so trübt sich dieses unter Aus-scheidung von Calcium oder Baryumcarbonat:



Kieselsäure, H_4SiO_4 bez. $SiO(OH)_2$.

Kieselsäure, wie sie aus einer Wasserglaslösung (Alkalisilikat) durch Zusatz von Salzsäure erhalten wird, bildet eine gallertige, amorphe Masse, die in Wasser und Salzsäure in erheblicher Menge löslich ist und die besonders leicht von den Lösungen der ätzenden und kohlen-sauren Alkalien gelöst wird. Diese frisch gefällte, noch gallertige Kieselsäure wird selbst von einer 1%igen Sodalösung beim Erwärmen auf dem Wasserbade in Lösung gebracht. Die bei 100° getrocknete Kieselsäure enthält noch etwa 13% Wasser, ist in Säuren fast unlöslich wird aber von den Alkalilaugen sowie von 1%iger Sodalösung beim Kochen leicht gelöst. Schon bei schwacher Rotglut verliert Kieselsäure ihr sämtliches Wasser unter Zurücklassung von Siliciumdioxyd, SiO_2 ; auch dieses ist noch in siedender Soda-lösung löslich, besonders dann, wenn bei dessen Herstellung nicht zu stark geglüht wurde. Das natürlich vorkommende Kieselsäureanhydrid, der Quarz, ist darin so gut wie unlöslich; nur wenn er ausserordentlich fein verteilt ist, wie dies durch Schlämmen erreicht wird, geht auch er bei längerem Kochen mit Alkali-laugen oder 5%iger Sodalösung in Lösung.

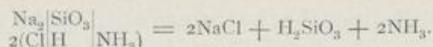
Von den kieselsauren Salzen sind nur die der Alkalimetalle in Wasser löslich, die der übrigen Metalle sind darin unlöslich; verschiedene Silikate werden, unter Abscheidung gallertiger Kieselsäure, durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure zersetzt, eine sehr grosse Zahl natürlich vorkommender Silikate wird aber durch starke Salzsäure so gut wie nicht angegriffen.

Reaktionen.

Phosphorsalzperle: Bildung eines Kieselskeletts. S. S. 11.

Salzsäure: gallertige Abscheidung von Kieselsäure. S. oben.

Ammoniumsalze, wie Chlorammonium, salpetersaures, schwefelsaures, kohlen-saures Ammonium fallen aus den Lösungen der Alkalisilikate unter Freiwerden von Ammoniak gallertige Kieselsäure:



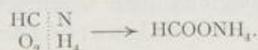
Kieselsäure als sehr schwache Säure gibt also mit der ziemlich schwachen Base Ammoniumhydroxyd kein Salz. — Auch Schwefelammonium scheidet aus den konzentrierteren Alkalisilikatlösungen Kieselsäure aus.

Ueber die Aufschliessung der Silikate vergl. S. 22.

B. Organische Säuren und ihre Anionen.

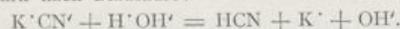
Cyanwasserstoff, Blausäure HCN; Cyanion = (CN)′.

Wasserfreie Blausäure ist eine farblose, charakteristisch riechende, bei etwa 26° siedende Flüssigkeit, die mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar ist; in wässriger Lösung geht sie allmählich in Ameisensaures Ammonium über:



Cyanwasserstoff ist ein ganzes Analogon zum Chlorwasserstoff; viele Cyanide zeigen häufig die grösste Aehnlichkeit mit den entsprechenden Chloriden.

Als sehr schwache Säure ist Cyanwasserstoff in wässriger Lösung in kaum nennenswerter Menge in CN′- und H′-ionen gespalten. Die Cyanide der Alkalimetalle sind, als Salze einer sehr schwachen Säure mit starken Basen, in wässriger Lösung weitgehend hydrolytisch gespalten; da derartige Lösungen freie Hydroxylionen enthalten, reagieren sie alkalisch und da der durch die Hydrolyse entstandene Cyanwasserstoff sich grösstenteils im nicht ionisierten Zustande darin vorfindet, riechen sie stark nach Blausäure:



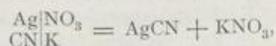
Die Cyanide der Schwermetalle, ausgenommen Hg(CN)₂, sind in Wasser unlöslich, geben aber mit Cyankalium und Cyannatrium lösliche Komplexsalze.

Reaktionen.

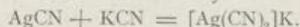
Verdünnte Schwefel- oder Salzsäure: Blausäure, aus allen einfachen Cyaniden; ausgenommen Hg(CN)₂; besonders beim Erwärmen des Gemisches tritt der Blausäuregeruch auf. — **Konzentrierte Schwefelsäure** macht beim Erhitzen, aus den einfachen Cyaniden sowohl wie aus den komplexen Cyanverbindungen, Kohlenoxyd frei, indem auch hierbei die zunächst frei gewordene Blausäure in Ammoniak und Ameisensäure hydrolytisch gespalten und die letztere dann weiter, und zwar ebenfalls durch die Schwefelsäure, in Kohlenoxyd und Wasser zerlegt wird:

- a) $\text{HCN} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HCOOH} + \text{NH}_3$ (mit H_2SO_4 : $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$).
- b) $\text{HCOOH} = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$.

Silbernitrat, tropfenweise zu einer Cyankaliumlösung gebracht, ruft vorübergehend eine weisse, käsige Fällung von Silbercyanid hervor



die beim Umschütteln als Silberkaliumcyanid wieder in Lösung geht:



Erst wenn alles Kaliumcyanid in dieses lösliche komplexe Salz übergeführt ist, entsteht auf weiteren Zusatz von Silbernitrat ein bleibender Niederschlag von Silbercyanid:



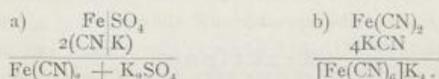
Die Fällung des Cyans als AgCN ist also nur dann vollständig, wenn man einen Ueberschuss von Ag' anwendet.

Silbercyanid ist unlöslich in verdünnter Salpetersäure, leicht löslich in Ammoniak, Cyankalium- und Natriumthiosulfatlösung; beim Glühen zerfällt es in Cyangas (CN)₂ und metallisches Silber¹⁾.

Berlinerblauprobe. Versetzt man eine Cyankaliumlösung erst mit Kalilauge, dann mit einigen Tropfen Ferrosulfatlösung, erwärmt hierauf, fügt wenig Eisenchloridlösung hinzu und säuert schliesslich mit verdünnter Salzsäure an, so scheidet sich Berlinerblau aus. Bei Spuren von Blausäure erhält man zunächst nur eine blaugrüne Lösung, aus der sich bei längerem Stehen blaue Flocken von Berlinerblau abscheiden. — Das aus dem Ferrosalz mit Aetzkali ausgeschiedene Fe(OH)₂ wird vom Cyankalium zu K₄Fe(CN)₆ gelöst, das in saurer Lösung mit Eisenchlorid Berlinerblau bildet:

- a) $\frac{\text{Fe}(\text{OH})_2}{2(\text{CN})\text{K}} = \text{Fe}(\text{CN})_2 + 2\text{KOH}$;
 b) $\text{Fe}(\text{CN})_2 + 4\text{KCN} = [\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_4$;
 c) $3\frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_4}{4\text{FeCl}_3} = [\text{Fe}(\text{CN})_6]_3\text{Fe}_4 + 12\text{KCl}$.

Nicht nur Ferrohydroxyd, sondern auch Ferrosalze, wie Eisensulfür und Eisenvitriol geben mit überschüssigem Kaliumcyanid Ferrocyanid:



Kupfersulfat, im Ueberschusse zu einer Cyankaliumlösung gebracht, fällt grünlichgelbes Kupfercyanid, Cu(CN)₂, das beim Kochen mit Wasser in weisses, unlösliches Kupfercyanür und in Dicyan zerfällt:



Ist Cyankalium im Ueberschusse vorhanden, so wird erst gefälltes Cu(CN)₂ unter Entwicklung von Dicyan zu Cuprokaliumcyanid [Cu₂(CN)₆]\text{K}_6 gelöst. S. S. 100.

Rhodaanreaktion. Erwärmt man eine Lösung von Cyankalium mit gelbem Schwefelammonium, so nimmt das erstere Schwefel auf und geht in Rhodankalium, CN.SK, über; dampft man hierauf die Mischung

¹⁾ Glüht man 1 g Cyansilber im Porzellantiegel 5—6 Minuten über der einfachen Bunsenflamme, so besteht der Rückstand entweder aus reinem Silber oder aus Silber, dem noch Spuren vom Paracyansilber beigemischt sind.

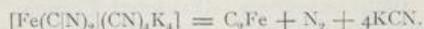
zur Trockne ein, nimmt den Rückstand in verdünnter Salzsäure auf, filtriert den ausgeschiedenen Schwefel durch ein Doppelfilterchen ab, so gibt das Filtrat auf Zusatz von Eisenchlorid die für Rhodanverbindungen charakteristische Rotfärbung.

Ferrocyanwasserstoff, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{H}_4$; **Ferrocyanion** = $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

Der Ferrocyanwasserstoff, erhalten durch Zersetzung von Ferrocyankalium mit starker Salzsäure unter Zugabe von Aether bei Luftabschluss, bildet weisse, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Blättchen, die sich an der Luft rasch blau färben und zersetzen. Im Gegensatz zur freien Säure sind ihre Salze, die **Ferrocyanide**, recht beständig, von welchen die der Alkali- und Erdalkalimetalle in Wasser löslich sind, während die der Schwermetalle sich darin nicht lösen. Viele der wasserunlöslichen Ferrocyanide sind auch in verdünnten Säuren unlöslich oder schwer löslich.

Reaktionen.

Glühen. Die Ferrocyanide zerfallen bei starkem Glühen in Cyanide, Eisencarbid und Stickstoff:



Das aus Ferrocyan Silber hierbei entstehende Cyansilber zerfällt weiter in Silber und Dicyan: $2\text{AgCN} = 2\text{Ag} + (\text{CN})_2$.

Ferrisalze, wie FeCl_3 , geben in neutraler oder saurer, nicht aber alkalischer Lösung Berlinerblau. S. S. 125.

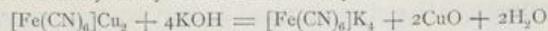
Silbernitrat: Ferrocyan Silber, $\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, weisser, flockiger N., unlöslich in verdünnten Säuren und in kaltem Ammoniak, löslich in Cyankaliumlösung.

Kupfersulfat: Ferrocyan Kupfer, $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, braunroter N., unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. S. S. 101.

Ferrosulfat bei Luftabschluss: Ferrokaliniumferrocyanid, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\text{K}_2\text{Fe}$, weisser N. wird an der Luft blau unter Bildung von Berlinerblau. S. S. 112.

Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt beim Erhitzen alle Ferrocyanide; unter Entwicklung von Kohlenoxyd entstehen Sulfate.

Kalilauge zerlegt die Ferrocyanide unter Bildung von Ferrocyankalium und Metallhydroxyd oder Metalloxyd:



Beim Erhitzen mit Kalilauge.

Nicht alle unlöslichen Ferrocyanide scheiden hierbei das Metallhydroxyd oder Metalloxyd ab; so löst sich das in verdünnter Salzsäure unlösliche Zinkferrocyanid in Kalilauge glatt auf zu Kaliumzinkat, $\text{Zn}(\text{OK})_2$ und $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Will man diese beiden Bestandteile von einander trennen, so leitet man in die heisse Lösung bis zur Sättigung Kohlendioxyd ein, kocht auf und filtriert das ausgeschiedene basische Zinkcarbonat ab; in der abfiltrierten Flüssigkeit kann dann das Ferrocyankalium nachgewiesen werden.

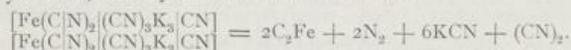
Ferricyanwasserstoff $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{H}_3$; **Ferricyanion** $= [\text{Fe}(\text{CN})_6]'''$.

Ferricyanwasserstoff krystallisiert in braunen wasserlöslichen Nadeln; ihre Salze, die Ferricyanide, entstehen häufig durch Oxydation der entsprechenden Ferrocyanide, z. B. Ferricyankalium aus dem gelben Blutlaugensalz durch Einwirkung von Chlor, Brom, Wasserstoffsuperoxyd oder Bleisuperoxyd: $[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3\text{K}] + \text{Cl} = [\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3 + \text{KCl}$.

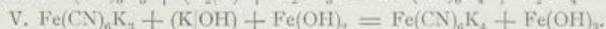
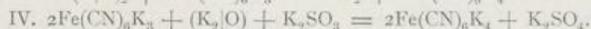
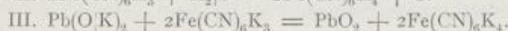
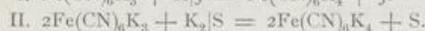
Die Ferricyanide der Alkali- und Erdalkalimetalle sowie Ferri-ferricyanid sind in Wasser löslich, die übrigen sind darin unlöslich.

Reaktionen.

Glühen. Die Ferricyanide zerfallen beim Glühen in Eisencarbid, Cyanid, Dicyan und Stickstoff:



Führt man den Versuch im Glühröhrchen aus, so kann man das entweichende Gas entzünden; Dicyan verbrennt hierbei mit rötlicher Flamme. Ferricyanide sind, besonders alkalischer Lösung, kräftig wirkende **Oxydationsmittel**; hierbei werden sie selbst zu Ferrocyaniden reduziert. Aus **Jodid** wird Jod (I), aus **Schwefelmetallen** Schwefel (II) ausgeschieden, aus **Bleioxydkali** (Bleisalz + überschüssige Kalilauge) wird beim Kochen Bleisuperoxyd gefällt (III); **Chromoxydkali** (Chromoxydsalz + überschüssige Kalilauge) wird schon bei gewöhnlicher Temperatur in chromsaures Kalium übergeführt; **schwefligsaures Salz** wird zu schwefelsaurem Salz IV. oxydiert; aus **Ferrohydroxyd** entsteht bei Gegenwart von Kalilauge Ferrihydroxyd (V.)



Ferrosulfat, in neutraler oder saurer, nicht aber in alkalischer Lösung: Turnbull's Blau. S. S. 124.

Ferrisalze: keine Fällung, nur braune Verfärbung der Lösung unter Bildung von Ferri-ferricyanid, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{Fe}$.

Kupfersulfat: **Kupferferricyanid**, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\text{Cu}_3$, grüner N., unlöslich in verdünnter Salzsäure.

Silbernitrat: Silberferricyanid, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Ag}_3$, orangerot, unlöslich in Salpetersäure, leicht löslich in Ammoniak (Unterschied von Ferrocyan Silber), fällt aus dieser Lösung beim Ansäuern mit Salpetersäure oder Essigsäure unverändert wieder aus.

Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt beim Erhitzen alle Ferricyanide in der gleichen Weise wie die Ferrocyanide.

Rhodianwasserstoff, **Thiocyansäure** $\text{N} \equiv \text{C}-\text{SH}$; **Rhodianion** $= \text{CNS}'$.

Die freie Rhodianwasserstoffsäure, erhalten durch Destillation ihres Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure oder durch Zerlegung ihres Quecksilbersalzes mit trockenem Schwefelwasserstoff, bildet eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die sich zu

einem gelben, amorphen Körper leicht polymerisiert; sie ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich. Rhodanwasserstoff ist eine so starke Säure wie Chlorwasserstoff; in einer $\frac{1}{10}$ -normalen Lösung beträgt ihr Dissoziationsgrad etwa 93%. — Die meisten Rhodanide sind in Wasser löslich; unlöslich oder schwer löslich sind Silber-, Quecksilber-, Gold- und Kupferrhodanid.

Reaktionen.

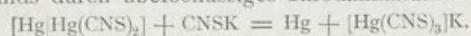
Man verwende eine verdünnte Lösung von Rhodankalium.

Silbernitrat: Silberrhodanid, CNSAg , N., weiss, käsig, dem Chlorsilber ähnlich, unlöslich in Salpetersäure, löslich in Ammoniak.

Ferrisalze: Ferrirhodanid, $(\text{CNS})_3\text{Fe}$, blutrote Färbung der Lösung. S. S. 125.

Mercurinitrat: Mercurirhodanid, $(\text{CNS})_2\text{Hg}$, N., weiss, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Rhodankaliumlösung zu $[\text{Hg}(\text{CNS})_3]\text{K}$, daher muss das Fällungsmittel im Ueberschuss angewandt werden. Das trockene Mercurirhodanid bläht sich beim Erhitzen stark auf. (Bildung sog. Pharaoschlangen.)

Mercuronitrat. Sehr verdünnte Mercuronitratlösung gibt mit verdünntem Rhodankalium einen weissen N. von Mercurorhodanid, $(\text{CNS})_2\text{Hg}_2$; beim Anstellen der Reaktion in umgekehrter Reihenfolge und bei Verwendung konzentrierter Lösungen erhält man graues oder schwarzes metallisches Quecksilber, und in der abfiltrierten Lösung findet sich Kaliummercurirhodanid vor infolge der Zersetzung des erst entstandenen Mercurorhodanids durch überschüssiges Rhodankalium:

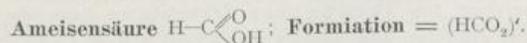


Kupfersulfat im Ueberschuss zugesetzt, bewirkt eine dunkelgrüne Färbung, allmählich scheidet sich schwarzes Cuprirhodanid, $(\text{CNS})_2\text{Cu}$, aus; fügt man schweflige Säure zu und erwärmt, so geht es in weisses Cuprorhodanid, Kupferrhodanür CNSCu über; selbstverständlich entsteht das letztere direkt, wenn man das Kupfersalz vor dem Zusatz des Rhodankaliums mit schwefliger Säure mischt. S. S. 100.

Naszierender Wasserstoff, $\text{Zn} + \text{verd. H}_2\text{SO}_4$, bildet Schwefelwasserstoff, der mit »Bleipapier« erkannt wird.

Mineralsäuren. Konzentrierte Schwefelsäure reagiert äusserst lebhaft mit festen Rhodaniden: unter Entwicklung stechend riechender Dämpfe wird Schwefel abgeschieden. Verdünnte Salpetersäure wirkt schon bei gelindem Erwärmen sehr lebhaft auf Rhodanide ein, die unter Gasentwicklung und Rotfärbung der Säure oxydiert werden; vorübergehend scheidet sich Persulfocycansäure als gelber, amorpher N. aus.

Heparprobe. Als schwefelhaltige Verbindungen geben die Rhodanide, nach dem Schmelzen mit Soda auf der Kohle, die Heparprobe.



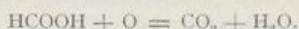
Die wasserfreie Ameisensäure bildet eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, krystallisiert unter 0°, schmilzt dann bei +8.4°, siedet unter Atmosphären-

druck bei 101° und ist mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnisse mischbar. Ihre Salze, die Formiate, sind in Wasser meist löslich und werden wie die Salze aller organischen Säuren beim Glühen vollständig zersetzt, indem sie, je nach der vorhandenen Base, kohlen saures Salz, Metalloxyd oder Metall zurücklassen.

Reaktionen.

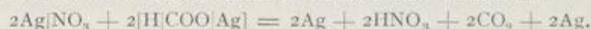
Man verwende eine verdünnte Lösung von Natriumformiat.

Ameisensäure wird, im Unterschiede zu den anderen Fettsäuren der homologen Reihe, $C_nH_{2n}O_2$, leicht zu Kohlendioxyd und Wasser oxydiert und wirkt infolgedessen als Reduktionsmittel:



So wirkt sie reduzierend auf Silber- und Quecksilbersalze.

Silbernitrat. Aus konzentrierteren Lösungen der Formiate: glänzende Blättchen von Silberformiat, $HCOOAg$, die sich am Lichte rasch dunkel färben und beim Erhitzen mit überschüssiger Silbernitratlösung metallisches Silber ausscheiden und gleichzeitig Kohlendioxyd entwickeln:

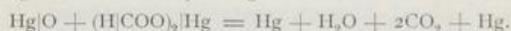


Verdünntere Lösungen der Formiate scheiden beim Kochen mit $AgNO_3$ direkt schwarzes Silber aus.

Mercurichlorid wird beim Erwärmen mit freier Ameisensäure oder einer Formiatlösung zu Hg_2Cl_2 reduziert, das sich als weisser, krystallinischer N. ausscheidet:

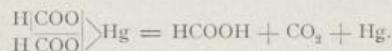


Quecksilberoxyd, im Ueberschusse, mit Ameisensäure erwärmt, wird unter Entwicklung von Kohlendioxyd zu grauem Metall reduziert:



Erwärmt man hierbei so lange bis die Gasentwicklung beendigt ist, so reagiert die abfiltrirte Flüssigkeit neutral, wenn reine Ameisensäure vorgelegen hat, aber sauer, wenn dieselbe mit einer anderen Säure, z. B. mit Essigsäure, vermischt war. (Prüfung der offic. Ameisensäure auf einen Gehalt an Essigsäure nach dem »Arzneibuch«.)

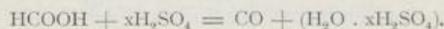
Auch wenn die durch Sättigen der freien Ameisensäure mit gelbem Quecksilberoxyd erhaltene, klare, abfiltrirte Lösung, die also Mercuriformiat enthält, aufgeköcht wird, scheidet sich unter Entwicklung von Kohlendioxyd graues Quecksilber aus:



Identitätsprobe der Ameisensäure nach dem »Arzneibuch«.

Mercurinitrat scheidet aus konzentrierteren Lösungen der Formiate weisse Krystallblättchen von Mercuriformiat, $(HCOO)_2Hg_2$, ab, die beim Erhitzen der Flüssigkeit zu Quecksilber reduziert werden.

Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt Ameisensäure und trockene Formiate schon bei schwachem Erhitzen; unter Aufschäumen entweicht Kohlendioxyd, das, entzündet, mit bläulicher Flamme zu CO_2 verbrennt:



Bei Verwendung von verdünnter Schwefelsäure kann die hierdurch aus ihren Salzen frei gemachte Ameisensäure abdestillirt und im Destillate nachgewiesen werden. — Zweckmässig nimmt man für die Destillation Phosphorsäure, welche auf die Ameisensäure nicht zersetzend einwirkt.

Essigsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$; **Acetation** = $(\text{CH}_3\text{COO})'$.

Die wasserfreie Essigsäure erstarrt in der Kälte zu einer blättrig-kristallinischen Masse, die bei $+16.7^\circ$ schmilzt, bei 118° siedet und mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar ist; sie ist eine schwache einbasische Säure, die in wässriger Lösung nur in geringer Menge elektrolytisch gespalten ist:

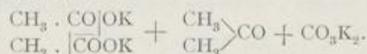


Dissoziationsgrad einer $\frac{1}{10}$ -normalen Essigsäure: 1,3 $\frac{0}{10}$.

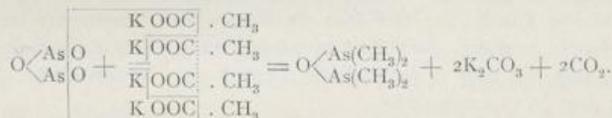
Ihre Salze, die Acetate, sind mit wenigen Ausnahmen in Wasser löslich.

Reaktionen.

Beim **Glühen** der trockenen Acetate werden brennbare Gase entwickelt, und kohlen-saures Salz, Metalloxyd oder Metall, meist gemengt mit Kohle, bleibt zurück; Kalium- und Natriumacetat zerfallen hierbei in Aceton und Carbonat:



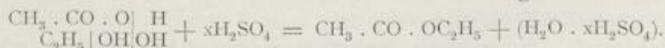
Kakodylprobe. Erhitzt man in einem Glühröhrchen ein Gemisch aus einem trockenen Acetat, am besten Kalium- oder Natriumacetat, und weissem Arsenik, so entsteht Kakodyloxyd, ein äusserst widrig riechendes Gas:



Diese Probe ist empfindlich, aber nicht spezifisch für Essigsäure, da auch andere Fettsäuren, wie Butter- und Valeriansäure, eine ähnliche Reaktion geben.

Schwefelsäure, auch verdünnte, macht aus Acetaten Essigsäure frei, die an ihrem charakteristischen Geruche zu erkennen ist, der besonders beim Erwärmen hervortritt.

Essigesterprobe. Erhitzt man in einem Reagensglase ein trockenes Acetat mit konz. Schwefelsäure und einigen Tropfen Alkohol, so entsteht Essigsäureäthylester (Essigäther), der an seinem obstartigen Geruche erkannt wird. — Die Schwefelsäure hat bei dieser Probe einen doppelten Zweck; einmal macht sie aus den Acetaten Essigsäure frei und dann wirkt sie bei der Esterbildung als wasserentziehendes Mittel, denn ohne Schwefelsäure findet eine merkliche Esterbildung nicht statt:



Eisenchlorid färbt neutrale Acetatlösungen rotbraun; beim Kochen der Lösung wird alles Eisen als basisches Salz gefällt. S. S. 125.

Silbernitrat, in nicht zu verdünnten Acetatlösungen: Silberacetat, CH_3COOAg , weisser, krysallinischer N., schwer löslich in kaltem Wasser, aber leicht löslich in siedendem Wasser, krystallisiert beim

bar.
die
dem
rück-
gen
ssen
end-
fär-
etal-
NO₃
For-
det :
wird
giert
hat,
ischt
dem
eck-
hält,
eck-
niate
der
For-
en -
aus
iesen
elche

Erkalten in perlmutterglänzenden Blättchen oder flachen Nadeln unverändert wieder aus; Silberacetat färbt sich am Lichte alsbald schwarz.

Nachweis von freier Essigsäure neben Ameisensäure¹⁾.

Man kocht die verdünnte wässrige Lösung der beiden Säuren mit einem Ueberschuss von Silbercarbonat so lange, bis eine abfiltrirte Probe bei abermaligen Kochen kein metallisches Silber mehr ausscheidet; dann filtrirt man das Ganze ab und konzentriert das Filtrat unter Ausschluss des Tageslichts; beim Erkalten scheidet sich dann Silberacetat in den charakteristischen Krystallnadeln aus.

Milchsäure = α -Oxypropionsäure = Gärungs- oder Aethylidenmilchsäure, $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{COOH}$.

Sie bildet eine farblose oder gelblich gefärbte, geruchlose, syrupdicke Flüssigkeit von rein saurem Geschmack, ist in jedem Verhältnisse mit Wasser, Weingeist und Aether mischbar. Ihre Salze, Lactate genannt, sind in Wasser meist leicht löslich. Freie Milchsäure lässt sich, bei wiederholtem Ausschütteln mit grösseren Mengen Aether, aus wässriger Lösung in diesen nahezu vollständig überführen.

Reaktionen.

Verdünnte Schwefelsäure zerlegt beim Erhitzen die Milchsäure in Ameisensäure und Acetaldehyd:



Kaliumpermanganat. Die nämliche Zersetzung erfolgt durch manche Oxydationsmittel, wie KMnO_4 , nur wird dann die abgespaltene Ameisensäure zu Kohlensäure und Wasser oxydiert. Beim Erwärmen von Milchsäure mit Kaliumpermanganatlösung tritt daher der reine Acetaldehydgeruch auf. Identitätsprobe der Milchsäure nach dem „Arzneibuch“.

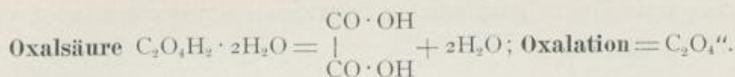
Jodoformprobe. Wird Milchsäure erst mit einigen ccm Jod-Jodkalium, dann mit Kalilauge bis zur schwachen Gelbfärbung versetzt, so scheidet sich, besonders bei gelindem Erwärmen, gelblichweisses Jodoform CHJ_3 aus.

Uffelmann'sche Proben. α . Man stellt sich zunächst »Eisenchloridcarbols« her, indem man 20 ccm Wasser mit 10 ccm 3% igem Carbolwasser und einigen Tropfen Eisenchloridlösung mischt; auf Zusatz einer Spur Milchsäure verschwindet die blauviolette Färbung des Eisenchloridcarbols und geht in Gelb über. Diese Reaktion ist nicht charakteristisch für Milchsäure, da auch andere Säuren sich hierbei ähnlich verhalten. Wenn man aber Milchsäure aus absolut ätherischer Lösung eindunsten lässt und einen bleibenden Rückstand noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, um die letzten Spuren von Alkohol und Aether zu entfernen, so kann diese Probe, in Verbindung mit der Kaliumpermanganat- und Jodoformprobe, als weitere Kontrollprobe auf Milchsäure benützt werden.

β . Verdünnt man eine Eisenchloridlösung so stark mit Wasser, dass sie nahezu farblos geworden ist, und fügt dann eine Spur Milchsäure zu, so nimmt sie eine zitrongelbe Färbung an.

Zinklactat. Das am besten krystallisierende und daher charakteristische Salz der Milchsäure ist das Zinklactat, $(\text{CH}_3 \text{CH}(\text{OH}) \text{CO}_2)_2 \text{Zn} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, das in vierseitigen rhombischen Säulen krystallisiert, in etwa 60 T. kaltem Wasser löslich, in Alkohol fast unlöslich ist.

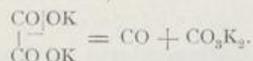
¹⁾ Nach H. Kiliani, »Lehrbuch der analytischen Chemie«, V. Auflage (1903). S. 536.



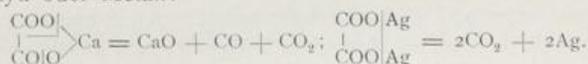
Die reine Oxalsäure krystallisiert aus Wasser in grossen, monoklinen Prismen, die luftbeständig sind, aber über Schwefelsäure verwittern und bei 100° ihr Krystallwasser vollständig verlieren; bei vorsichtigem Erhitzen auf etwa 150° sublimiert die wasserfreie Oxalsäure in Nadeln. Die Säure ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich. 100 T. Aether lösen etwa 1.5 T. krystallisierte Säure. Als mittelstarke zweibasische Säure bildet sie neutrale und saure Salze; mit Ausnahme der Oxalate der Alkalien und des Magnesiums sind die übrigen Oxalate in Wasser schwer löslich oder unlöslich. Von den Mineralsäuren werden alle Oxalate gelöst.

Reaktionen.

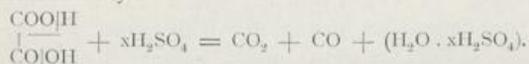
Beim **Glühen** werden alle Oxalate zersetzt; die der Alkalien und das Baryumoxalat zerfallen in Kohlenoxyd und Carbonat; ersteres verbrennt mit bläulicher Flamme, wenn es entzündet wird:



Die Oxalate der übrigen Metalle hinterlassen bei starkem Glühen Metalloxyd oder Metall:



Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt in der Wärme Oxalsäure und feste Oxalate; unter Aufschäumen entweicht ein Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd:

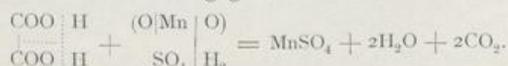


Calciumchlorid oder **Calciumsulfat**: Calciumoxalat, C_2O_4Ca , weisser, krystallinischer N. S. S. 140. Aus konzentrierten oder heissen Lösungen bildet sich stets das Salz $C_2O_4Ca \cdot H_2O$; beim Fällen verdünnter Lösungen in der Kälte erhält man ein Gemenge dieses Salzes mit dem Salz $C_2O_4Ca \cdot 3H_2O$.

Silbernitrat: Silberoxalat, $C_2O_4Ag_2$, N. weiss, käsigt, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Salpetersäure und in Ammoniak.

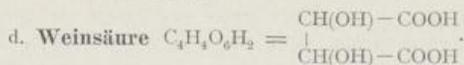
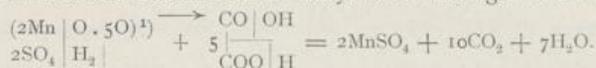
Bleiacetat: Bleioxalat, C_2O_4Pb , weisser N., fast unlöslich in Wasser, löslich in Salpetersäure.

Braunstein und **Schwefelsäure**. Braunstein oxydiert freie Oxalsäure zu Kohlensäure und Wasser und wirkt im gleichen Sinne auf Oxalate ein, wenn Schwefelsäure zugegen ist.



Uebermangansäure, $KMnO_4$ und verdünnte Schwefelsäure, oxydiert Oxalsäure in der Wärme (bei etwa 70°) zu Kohlensäure und Wasser; die

erstere kann durch Ueberleiten in Barytwasser nachgewiesen werden.

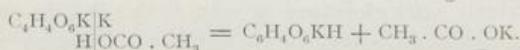


Die Rechtsweinsäure, Acidum tartaricum des »Arzneibuches«, bildet luftbeständige monokline Prismen, die bei 167—70° schmelzen; bei stärkerem Erhitzen tritt Verkohlung ein und gleichzeitig macht sich der Geruch nach verbranntem Zucker — Caramelgeruch — bemerkbar. Weinsäure ist in Wasser sehr leicht löslich; bei 15° lösen 100 T. Wasser 132 T. Weinsäure; auch von Alkohol wird sie gelöst, nicht aber von absolutem Aether; ihre wässrige Lösung dreht die Polarisationsebene nach rechts. Als zweibasische Säure gibt sie neutrale und saure Salze, Tartrate genannt. Die neutralen Tartrate der Alkalimetalle, das saure Natriumtartrat und die Tartrate von Aluminium, Chrom und Eisen sind in Wasser leicht löslich, alle übrigen sind darin schwer löslich oder unlöslich.

Reaktionen:

Kaliumacetat oder **Kaliumchlorid** + **Natriumacetat** fällen aus konzentrierteren Lösungen der Weinsäure krystallinisches, saures, weinsaures Kalium, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KH}$. S. S. 143.

Neutral oder alkalisch reagierende Lösungen müssen mit Essigsäure angesäuert werden. — Aus einer konzentrierten Lösung von neutralem Kaliumtartrat wird Weinstein schon durch Essigsäure allein gefällt:



Chlorcalcium: in den Lösungen der freien Weinsäure kein Niederschlag, in denen der neutralen Alkalitartrate Fällung von Calciumtartrat, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Ca} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, weiss, anfangs flockig, später schön krystallisiert; dieses krystallisierte Ca-tartrat ist in verdünnter Essigsäure fast unlöslich, während der frisch gefällte, amorphe N. in dieser Säure ziemlich leicht löslich ist; von Salz- und Salpetersäure wird Calciumtartrat leicht gelöst, ebenso von kohlenstofffreier Kali- und Natronlauge; beim Kochen dieser Lösungen scheidet sich Calciumtartrat als gallertiger N. wieder aus. — Auch in Ammoniumchloridlösung ist es in erheblicher Menge löslich; viel Ammoniumsalz kann daher die Ausscheidung des Calciumtartrates entweder ganz verhindern oder wenigstens erheblich verzögern.

Silbernitrat fällt freie Weinsäure nicht, fällt aber aus den Lösungen der neutralen Tartrate weisses, käsiges Silbertartrat, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Ag}_2$, leicht löslich in Salpetersäure und in Ammoniak; beim Kochen mit Wasser färbt sich der N. schwarz infolge Reduktion zu metallischem Silber. — Filtriert man das gefällte Silbertartrat ab, löst es in einem Reagensglase in möglichst wenig verdünntem Ammoniak auf, fügt etwas festes Silbernitrat zu und erhitzt nun gelinde (auf etwa

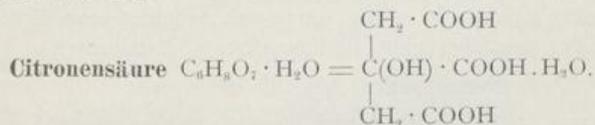
¹⁾ $2\text{HMnO}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{Mn}_2\text{O}_7$; $\text{Mn}_2\text{O}_7 = (2\text{MnO} \cdot 5\text{O})$.

60°), also am besten im Wasserbade, so scheidet sich nach einiger Zeit an den Wandungen vom Reagensglas ein glänzender »Silberspiegel« aus.

Bleiacetat: Bleitartrat, $C_4H_4O_6Pb$, weiss, flockig, löslich in Salpetersäure und in Ammoniak. Der Niederschlag entsteht nur in neutraler Lösung.

Resorcin. Erhitzt man trockene Weinsäure oder ein trockenes Tartrat mit einer Lösung von Resorcin in konzentrierter Schwefelsäure (etwa 1%ig) auf circa 130°, so tritt eine violettrote Färbung auf. Oxal-, Citronen-, Aepfel-, Bernstein- und Benzoesäure geben diese Probe nicht; Nitrate, Nitrite und Jodide verhindern dieselbe.

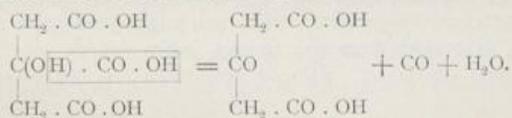
Eisenvitriol + Wasserstoffsperoxyd. Fügt man zur wässrigen Lösung der Weinsäure oder eines Tartrates 1 bis 2 Tropfen kalt gesättigte Eisenvitriollösung, 3 bis 4 Tropfen Wasserstoffsperoxyd und schliesslich Kalilauge im starken Ueberschuss, so färbt sich die Mischung intensiv violett.



Citronensäure krystallisiert aus Wasser in farblosen, rhombischen Prismen, die zwar luftbeständig sind, aber schon bei 40° sowie über Schwefelsäure oberflächlich verwittern und bei 100° ihr Krystallwasser vollständig verlieren. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser und in Alkohol und auch ziemlich leicht löslich in Aether. Von ihren Salzen sind die Citrate der Alkalien in Wasser leicht löslich, die der Schwermetalle darin unlöslich oder schwer löslich.

Reaktionen.

Konzentrierte Schwefelsäure löst Citronensäure und ihre Salze ohne Färbung auf; erwärmt man diese Lösung im Wasserbade auf 80 höchstens 90°, so färbt sie sich gelb, aber nicht braun; hierbei tritt eine lebhaft entwickelte Kohlenoxyd auf, indem aus der Citronensäure im wesentlichen Acetondicarbonsäure entsteht:



Bräunung der Schwefelsäure und Entwicklung von Schwefeldioxyd treten bei reiner Citronensäure nicht auf. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich die Citronensäure von der Weinsäure¹⁾, deren Lösung in konzentrierter Schwefelsäure sich schon bei etwa 50° braun bis schwarz färbt, dabei tritt Caramelgeruch auf und bei stärkerem Erhitzen werden Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd frei.

¹⁾ Das »Arzneibuch« lässt die Citronensäure in der folgenden Weise auf einen Gehalt an Weinsäure untersuchen: »Eine Mischung aus 1 g Citronensäure + 10 g Schwefelsäure darf sich höchstens gelb, nicht aber braun färben, wenn sie in einem Probierrohre eine Stunde lang im Wasserbade erwärmt wird.«

Kalkwasser. Versetzt man eine wässrige Citronensäurelösung mit überschüssigem Kalkwasser, so entsteht kein N. (Unterschied von Oxalsäure und Weinsäure); kocht man aber diese Lösung, so scheidet sich Calciumcitrat, $(C_6H_5O_7)_2Ca_3 \cdot 4H_2O$, zunächst als flockiger, amorpher N. aus, der bei längerem Kochen in den krystallinischen Zustand übergeht.

Chlorcalcium: in den kalten Lösungen der Alkalicitrate keine Fällung; beim Kochen scheidet sich citronensaures Calcium aus.

Bleiacetat fällt aus den Lösungen der freien Citronensäure und aus denen der Alkalicitrate Bleicitrat, $(C_6H_5O_7)_2Pb_3 \cdot H_2O$, als weissen, flockigen N., löslich in Salpetersäure, in Ammoniak und in Alkalicitratlösungen.

Silbernitrat aus neutralen Citratlösungen: Silbercitrat, $C_6H_5O_7Ag_3$, weisser, flockiger N., leicht löslich in Salpetersäure und in Ammoniak; seine Lösung in wenig Ammoniak scheidet beim Erhitzen metallisches Silber aus, aber ohne Bildung eines »Silberspiegels«.

Benzoësäure C_6H_5COOH .

Benzoësäure krystallisiert aus heissem Wasser in weissen, glänzenden Blättchen, die bei 121° schmelzen; die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, schwer löslich in kaltem Wasser, sublimiert beim Erhitzen fast unzersetzt und lässt sich auch mit Wasserdämpfen verflüchtigen; ihre Dämpfe reizen stark zum Husten. — Ihre Salze, die Benzoate, sind mit wenigen Ausnahmen in Wasser löslich.

Reaktionen.

Verdünnte Mineralsäuren fällen aus nicht zu verdünnten Benzoatlösungen Benzoësäure als weissen, krystallinischen Niederschlag aus, der in Aether sowie in Alkohol löslich ist.

Erhitzen der freien Benzoësäure im Glühröhrchen: weisses, glänzendes Sublimat und Auftreten von Dämpfen, die zu Husten reizen.

Eisenchlorid fällt aus neutralen Benzoatlösungen einen rötlichen, voluminösen N. von basischem Ferribenzoat, löslich in wenig Salzsäure unter Abscheidung von Benzoësäure, wird durch Ammoniak zersetzt, indem sich ein sehr basisches Salz bezw. Ferrihydroxyd abscheidet, während Benzoësäure als Ammoniumsalz in Lösung geht.

Bleiacetat fällt aus neutralen Benzoatlösungen Bleibenzoat,
 $(C_7H_5O_2)_2Pb + H_2O$
weiss, flockig, löslich in Essigsäure und im Ueberschuss der Bleiacetatlösung.

Salicylsäure = Ortho-Oxybenzoësäure = $C_6H_4(OH)COOH$ (1,2).

Salicylsäure krystallisiert aus Wasser in feinen, weissen Nadelchen, die bei 158° schmelzen, ist schwer löslich in kaltem Wasser (1:500), reichlicher in siedendem Wasser (1:15) und sehr leicht löslich in Weingeist, Aether und in heissem Chloroform; bei vorsichtigem Erhitzen sublimiert sie unverändert in Nadeln, bei raschem Erhitzen zersetzt sie sich unter Entwicklung von Carbonsäuregeruch. — Auch bei der Destillation mit Wasserdämpfen verflüchtigt sich Salicylsäure in erheblicher Menge.

Reaktionen.

Verdünnte Mineralsäuren fällen aus nicht zu verdünnten Salicyllösungen krystallisierte Salicylsäure, leicht löslich in Aether und in Alkohol. — Essigsäure bewirkt keine Fällung.

Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung der freien Säure blauviolett; durch Zusatz von Salzsäure geht diese Färbung in Gelb über.

Millons Reagens färbt die Lösungen der Salicylsäure und Salicylate beim Erhitzen tief rot.

Bromwasser fällt einen gelblichen N. aus.

Bleiacetat fällt aus neutralen Salicyllösungen weisses Bleisalicylat, $(C_7H_5O_3)_2Pb \cdot H_2O$, löslich im Ueberschuss des Fällungsmittels und in Essigsäure, unlöslich in Ammoniak, leicht löslich in kochendem Wasser; beim Erkalten der wässrigen Lösung scheidet sich Bleisalicylat in Kryställchen ab.

Silbernitrat fällt aus konzentrierteren Lösungen der neutralen Alkalisalicylate Silbersalicylat, $C_7H_5O_3Ag$, weisser N., der aus glänzenden Nadeln besteht.

Carbolsäure, Phenol, $C_6H_5 \cdot OH$.

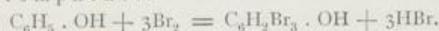
Reine Carbolsäure bildet farblose, charakteristisch riechende, bei 40 bis 42° schmelzende Krystalle, siedet bei etwa 180—82°, ist in 15 T. kaltem Wasser zu einer neutral reagierenden Flüssigkeit löslich; ferner ist sie leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Glycerin und wird von Alkalilaugen zu Phenolaten wie $C_6H_5 \cdot OK$ gelöst. Im Unterschiede zu den echten Carbonsäuren, wie Benzoësäure, Salicylsäure, gibt die Carbolsäure als ein Phenol mit kalten Lösungen der Alkalicarbonate keine Phenolate; sie lässt sich daher bei Gegenwart von überschüssiger Sodalösung mit Aether vollständig ausschütteln, während gleichzeitig vorhandene Carbonsäuren als Natriumsalze in der wässrigen Flüssigkeit gelöst bleiben. — Carbolsäure ist schon beim Erhitzen im Wasserbade ohne Rückstand flüchtig und lässt sich auch mit Wasserdämpfen ziemlich leicht überdestillieren.

Reaktionen.

Eisenchlorid: Blauviolette Färbung wie bei Salicylsäure (s. oben).

Millons Reagens färbt die wässrigen Lösungen der Carbolsäure schön kirschrot bis dunkelrot; in sehr verdünnten Lösungen entsteht die Färbung erst beim Erwärmen.

Bromwasser fällt selbst aus sehr verdünnten Lösungen der Carbolsäure gelblich-weisses Tribromphenol:



Dem Niederschlag sind meist geringe Mengen von Tribromphenolbrom $C_6H_2Br_3 \cdot OBr$ beigemischt.

mit
kal-
sich
her
and

ne

aus
sen,
rat-

at,
l in
tzen

flätt-
enzol
un-
eizen
omen

ngen
r so-

ubli-

lumi-
dung
Salz
Lü-

ie bei
i sie-
issem
bei
Auch
licher

Anhang.

Der Nachweis von Kohlenstoff, Stickstoff, Halogen, Schwefel und Phosphor in organischen Verbindungen.

Der Nachweis des Kohlenstoffs.

a. Man erhitzt die zu untersuchende Substanz auf einem Platinblech oder in einem Porzellantiegel zunächst gelinde; die meisten organischen Stoffe scheiden hierbei Kohlenstoff ab, der bei stärkerem Glühen verglimmt; viele derselben entwickeln gleichzeitig brennbare Dämpfe und einen empyreumatischen Geruch.

b. Alle organischen Stoffe geben bei starkem Glühen mit Kupferoxyd Kohlendioxyd. — Man mischt die fragliche Substanz, die kein kohlen-saures Salz und keine Kohle enthalten darf, mit der 8 bis 10fachen Menge von vorher ausgeglühtem Kupferoxydpulver, erhitzt dieses Gemisch in einem Glühröhrchen oder einem Reagensglase stark und leitet die sich entwickelnden Dämpfe in ein weiteres Reagensglas, das wenig klares Barytwasser enthält; trübt sich das letztere, beim Umschütteln, so ist die untersuchte Substanz eine organische.

Beispiele: Weinsäure, Citronensäure, Zucker, Stärkemehl.

Der Nachweis des Stickstoffs.

a. Man zerreibt die betreffende Substanz mit der 4—6fachen Menge Natronkalk und glüht dieses Gemisch stark in einem Glühröhrchen; ist die Substanz stickstoffhaltig, so wird hierbei Ammoniak frei, das an seinem Geruch, sowie mit Lackmus-, Curcuma- oder Mercuronitratpapier erkannt wird. Mit Ausnahme der Nitro-, Azo- und Diazoverbindungen entwickeln nahezu alle stickstoffhaltigen organischen Substanzen beim Glühen mit Natronkalk Ammoniak. — Selbstverständlich ist diese Probe nur dann beweisend für organisch gebundenen Stickstoff, wenn Ammoniumsalze nicht zugegen sind.

b. Eine kleine Menge, etwa 0.05—0.1 g, der zu untersuchenden, völlig trockenen Substanz wird in einem trockenen Reagensglas mit metallischem Natrium geglüht; hierbei tritt, meist unter Entflammung, fast immer eine recht lebhafte Reaktion ein. Die erkaltete Schmelze wird in 5—10 ccm Wasser vorsichtig gelöst, die Lösung filtriert, das Filtrat erst mit einigen Tropfen Ferrosulfatlösung erwärmt, hierauf mit einigen Tröpfchen Eisenchloridlösung versetzt und schliess-

lich mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Ist die Substanz stickstoffhaltig, so scheidet sich jetzt Berlinerblau ab. Bei Spuren von Stickstoff erhält man eine blaugrüne Lösung, in der sich erst bei längerem Stehen Flocken von Berlinerblau bilden. — Alle stickstoffhaltigen organischen Substanzen geben diese Probe.

Wenn man die erkaltete Natriumschmelze, welche meist noch überschüssiges Natriummetall enthält, in Wasser aufnimmt, so muss man die grösste Vorsicht gebrauchen. Man arbeitet zweckmässig in der Weise, dass man das erkaltete Reagensglas in ein mit Wasser gefülltes Becherglas taucht und es so zwischen den Fingern hält, dass die Oeffnung des ersteren vom Gesicht abgewendet ist, dann fügt man das Wasser (5–10 ccm) möglichst rasch und auf einmal von der Seite her zu. Arbeitet man in dieser Weise, so ist die ganze Operation ungefährlich selbst bei stürmischer Reaktion, bei der es sogar zu kleineren Explosionen kommen kann, sodass geschmolzenes Natrium herausgeschleudert wird.

Beispiele: Acetanilid, Antipyrin, Phenacetin, Harnstoff, Harnsäure, Chinin, Morphin, Strychnin.

Der Nachweis der Halogene.

In organischen Verbindungen kann man das Halogen meist nicht direkt mit Silbernitrat nachweisen, da dieselben meistens keine Halogenionen in Lösung schicken. Ein mit Chloroform CHCl_3 , gesättigtes Wasser und die Lösungen von reinem Chloralhydrat, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$ und Trichloressigsäure, $\text{CCl}_3 \cdot \text{COOH}$, geben mit Silbernitrat kein Chlorsilber, obgleich diese organischen Stoffe stark halogenhaltig sind; enthält doch Chloralhydrat 64 % und Chloroform sogar 88 % Chlor. — Will man eine organische Verbindung auf einen Gehalt an Halogen prüfen, so muss deren Molekül erst zertrümmert und das Halogen in den ionogenen Zustand übergeführt werden.

a. Die Probe von Beilstein. Man glüht wenig Kupferoxyd im Oehr eines Platindrahts so lange in der farblosen Bunsenflamme aus, bis diese nicht mehr gefärbt wird; dann lässt man erkalten, fügt eine Spur der zu untersuchenden Substanz zu und hält den Draht wiederum in den äusseren Teil der Flamme; ist die Substanz halogenhaltig, so färbt sie die Flamme durch verdampftes Halogenkupfer intensiv grün oder blaugrün. — Statt des Kupferoxyds kann man auch ein Kupferdrahtnetz nehmen, das man vor dem Versuch vollständig ausglüht, so dass es die Flamme nicht mehr färbt, dann bringt man eine Spur der zu untersuchenden Substanz darauf und erhitzt. — Sehr empfindliche Probe auf Halogen.

b. Man glüht die Substanz mit einem Ueberschuss von reinem, halogenfreiem Kalk in einem Reagensglas in der einfachen Bunsenflamme, steckt das noch heisse Röhrchen in kaltes Wasser, um es zum Zerspringen zu bringen, fügt überschüssige verdünnte Salpetersäure zu, filtriert und untersucht das Filtrat, das nun vorhandenes Halogen zum Teil im Ionenzustande enthält, mit Chlorwasser und Chloroform auf seinen Gehalt an Jod- und Brom- und mit Silbernitrat auf Chlorion.

c. Man schmilzt die zu prüfende Substanz in einem Platin-, Silber- oder Nickeltiegel mit der vierfachen Menge einer Mischung aus etwa gleichen Teilen Soda und Salpeter zusammen, löst die Schmelze in Wasser, filtriert, säuert das Filtrat mit verdünnter Salpetersäure an und prüft es auf einen Gehalt an Cl', Br' und J'. Handelt es sich um den Nachweis von Spuren von Jod, so schmilzt man die betreffende Substanz statt mit Soda mit reinem, aus Metall dargestelltem Aetznatron¹⁾ unter Zugabe von wenig Salpeter bei möglichst niedriger Temperatur zusammen, um einen Verlust an Jodnatrium, das bei längerem Glühen in erheblicher Menge flüchtig ist, möglichst zu verhindern; diese Schmelze muss in einem Silber- oder Nickeltiegel ausgeführt werden. Sie wird nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit einigen Tropfen Natriumnitritlösung versetzt und mit wenig Chloroform ausgeschüttelt; eine Violettfärbung des letzteren zeigt dann das Jod an. In dieser Weise muss man verfahren, wenn man in der ausgetrockneten Schilddrüse oder einem anderen Organ, das ebenfalls vorher getrocknet werden muss, Jod nachweisen will.

c. In vielen Fällen kann man das Halogen einer organischen Substanz mit Hilfe von Natriumamalgam, mit 2% Natrium, bei Gegenwart von Wasser als Halogennatrium in Lösung bringen. Nach längerem Stehen filtriert man die wässrige Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Quecksilber ab und untersucht das Filtrat auf Chlor-, Brom- und Jodgehalt. Oder man schmilzt die betreffende Substanz im trockenen Reagensglas mit metallischem Natrium zusammen, wie bei der entsprechenden Stickstoffprobe (s. oben) und untersucht den filtrierten wässrigen Auszug der Schmelze nach dem Ansäuern, auf einen Gehalt an Halogen. Stickstoffhaltige Substanzen kann man in dieser Weise nicht auf Halogen prüfen, da sie beim Schmelzen Cyan-natrium geben, welches bei der Probe mit Silbernitrat das dem Chlorsilber ähnliche Cyansilber liefern würde.

Beispiele: Chloralhydrat, Jodoform, Jodothylin, getrocknete Schilddrüsen.

Der Nachweis von Schwefel.

a. Reduktionsprobe. Man glüht die Substanz wie bei der Probe auf Stickstoff in einem trockenen Reagensglas mit Natrium, zieht die Schmelze mit Wasser aus, filtriert und teilt das Filtrat in zwei Teile; den einen Teil versetzt man mit einigen Tropfen frisch bereiteter Nitropussidnatriumlösung; eine hierbei auftretende violette Färbung zeigt dann den Schwefel an. Den andern Teil der Lösung versetzt man erst mit Bleiacetatlösung, dann mit Essigsäure bis zur sauren Reaktion; je nach dem Schwefelgehalt der Substanz entsteht hierbei nur eine

¹⁾ Das käufliche Aetznatron, Natrium causticum fusum, enthält fast immer Spuren von Jod; für feinere Untersuchungen muss man daher das aus Metall dargestellte Aetznatron verwenden.

dunkle Trübung oder ein schwarzer Niederschlag von Schwefelblei. — Bei dieser Probe mit Natrium wird auch der oxydierte Schwefel von Sulfonen und Sulfonsäuren zu Schwefelnatrium reduziert.

b. Oxydationsproben.

2. Durch Schmelzen. Man schmilzt die fragliche Substanz in einem Nickel- oder Silbertiegel mit der vierfachen Menge einer Mischung aus etwa gleichen Teilen Soda oder reinem Aetznatron und Salpeter zusammen, löst die erkaltete Schmelze in Wasser, filtriert, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und prüft es mit Baryumchlorid auf Schwefelsäure. — Statt Salpeter, der absolut SO_4 frei sein muss, kann als Oxydationsmittel auch chloorsaures Kalium genommen werden.

3. Auf nassem Wege nach Carius. Man erhitzt 0.1—0.3 g der Substanz in einem sogenannten Bombenrohr mit etwa 2 ccm reiner rauchender Salpetersäure 1—2 Stunden auf etwa 200° , öffnet dann das Rohr vorsichtig in der Gebläseflamme, verdünnt den Röhreninhalt mit Wasser und prüft mit Baryumchlorid auf Schwefelsäure. Will man mit aller Schärfe auf Schwefelsäure prüfen, so verfährt man wie bei der quantitativen Bestimmung des Schwefels, indem man den Röhreninhalt in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Verjagung der Salpetersäure eindampft und die filtrierte Lösung des Rückstandes in Wasser mit Baryumchlorid auf SO_4 prüft.

Beispiele: Sulfonal, Trional.

Der Nachweis des Phosphors

erfolgt ebenfalls durch Zusammenschmelzen der betreffenden Substanz mit Soda und Salpeter in einem Silber- oder Nickeltiegel. Die Lösung der erkalteten Schmelze in Wasser wird mit Salpetersäure angesäuert, dann mit Ammoniummolybdat sowie mit Magnesiamischung auf Phosphorsäure untersucht.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes.

Man bringt eine geringe Menge der völlig trockenen Substanz, von der man den Schmelzpunkt bestimmen will, in ein dünnwandiges Kapillarröhrchen und befestigt dieses mit Hilfe eines Gummiringes an einem Thermometer so, dass die Substanz neben das Quecksilbergefäß zu liegen kommt. Das so vorbereitete Thermometer mit Kapillarröhrchen samt Substanz taucht man in einen Becher, der etwa zur Hälfte mit einer Heizflüssigkeit gefüllt und mit einem Glasrührer versehen ist, wie dies Figur 8 auf S. 188 veranschaulicht.

Als Heizflüssigkeit verwendet man konz. Schwefelsäure, Paraffinöl oder Glycerin. Man erhitzt den Becher mit kleiner Flamme sehr allmählich unter beständigem Umrühren, sodass man das Steigen des Quecksilbers in der Thermometerröhre von Grad zu Grad bequem beobachten kann. In vielen Fällen wird die Nähe des Schmelzpunktes dadurch angezeigt, dass die Substanz schon einige Grade vor dem

Schmelzen erweicht oder stark zusammensintert. Tritt dies ein, so nimmt man die Flamme unter dem Becher weg, rührt tüchtig um und erhitzt erst dann wieder, wenn das Quecksilber im Thermometer nicht mehr steigt.

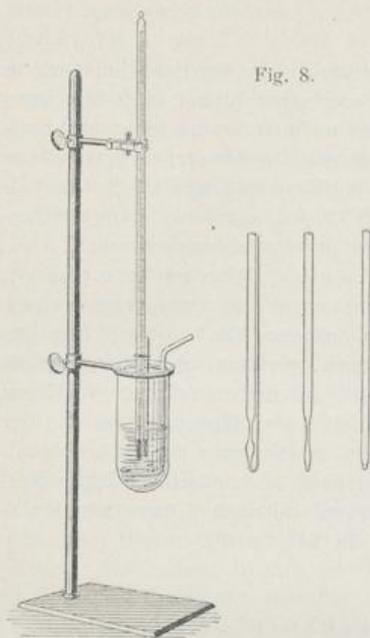


Fig. 8.

Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes mit verschieden geformten Kappillarröhrchen.

nicht mehr ändert.

Beispiele. Es schmelzen:

Acetanilid	bei 113—114° C.	Phenacetin	bei 133° C.
Antipyrin	> 113° C.	Salicylsäure	> 157—158° C.
Benzoësäure	> 120—121° C.	Sulfonal	> 125—126° C.
Chloralhydrat	> 58° C.	Santonin	> 170° C.
Naphthalin	> 80° C.	Thymol	> 50—51° C.
β-Naphthol	> 122° C.	Trionial	> 76° C.

Bestimmt man den Schmelzpunkt einer unbekanntenen Substanz, so kann es vorkommen, dass man das erste Mal, infolge zu raschen Erhitzens, einen zu hohen Schmelzpunkt findet. In einem solchen Falle wiederholt man die Bestimmung in der Weise, dass man schon einige Grade unterhalb des zuerst beobachteten Schmelzpunktes, unter fleissigem Umrühren der Siedeflüssigkeit, nur sehr langsam weiter erhitzt, bis die Substanz gerade geschmolzen ist.

Es ist höchst beachtenswert, dass häufig schon sehr geringe Beimengungen imstande sind, den Schmelzpunkt einer Verbindung erheblich

Ein Umrühren der Flüssigkeit, zumal in der Nähe des Schmelzpunktes, ist unbedingt notwendig, weil sich sonst verschiedene heisse Flüssigkeitsschichten im Bade bilden können, wodurch leicht ein unrichtiger Schmelzpunkt gefunden wird. Kennt man im Voraus den ungefähren Schmelzpunkt einer Substanz, so erhitzt man das Bad zuerst schnell, bis etwa 10° unterhalb dieser Temperatur, dann aber unter Umrühren sehr langsam, sodass man jede Veränderung von Grad zu Grad genau verfolgen kann. Eine Substanz kann in den meisten Fällen als rein angesehen werden, wenn sie scharf innerhalb eines halben oder ganzen Grades schmilzt und wenn sich der Schmelzpunkt nach wiederholtem Umkrystallisieren

herabzudrücken. Die Konstanz des Schmelzpunktes¹⁾ einer Substanz nach wiederholtem Umkrystallisieren bietet daher ein wertvolles Kriterium für ihre Reinheit.

Die Bestimmung des Siedepunktes.

Ebenso wichtig wie die Schmelzpunktbestimmungen für die festen Stoffe, ist für die nähere Charakterisierung reiner unzersetzt flüchtiger organischer Verbindungen die Bestimmung der Siedepunkte.

Da der Siedepunkt einer Flüssigkeit von der Grösse des Drucks abhängig ist, so muss man bei jeder genauen Siedepunktangabe gleichzeitig den Druck notieren, unter dem der Siedepunkt bestimmt wurde.

Zur Bestimmung des Siedepunktes bringt man die betreffende Substanz in ein entsprechend grosses Siedekölbchen (sog. Fraktionierkölbchen), also in ein langhalsiges Kölbchen, in dessen Hals ein ziemlich langes, abwärts geneigtes Abflussrohr angeschmolzen ist. Der Hals des Siedekölbchens ist mit einem durchbohrten Korke oder Gummistöpsel verschlossen; dieser trägt das Thermometer, welches so angebracht wird, dass die Quecksilberkugel sich gerade noch unterhalb des Abflussrohres befindet. Man füllt das Siedekölbchen etwa zur Hälfte mit Flüssigkeit und wirft in dasselbe zur Verhütung von Siedeverzug Platinschnitzel, Glassplitter oder Siedesteinchen, am besten Tonstückchen.

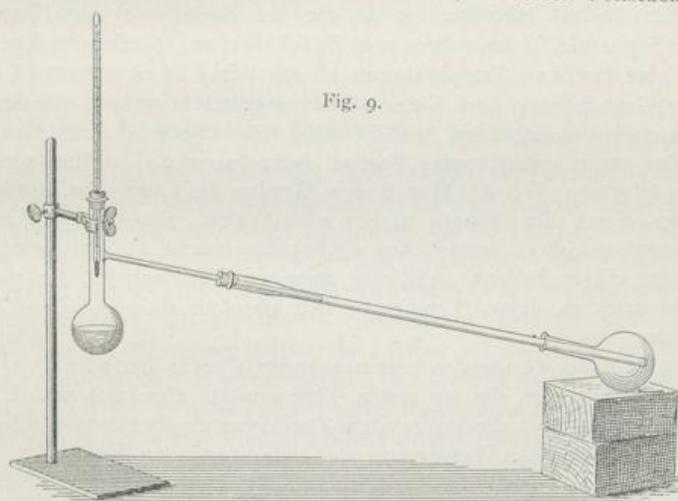


Fig. 9.

Apparat zum Fraktionieren und zur Bestimmung des Siedepunktes.

¹⁾ Ragt der Quecksilberfaden des Thermometers aus dem erhitzten Bade heraus, wie dies bei dem obigen Verfahren wohl häufig der Fall ist, so muss man bei genauen wissenschaftlichen Untersuchungen eine Berichtigung des gefundenen Schmelzpunktes anbringen, indem man die unten verzeichnete Formel zur Anwendung bringt.

Bei Flüssigkeiten, die unter 150° sieden, und deren Dämpfe sich in der Flamme des untergestellten Bunsenbrenners entzünden könnten, verbindet man das Siedekölbchen mit einem Luftkühlrohr, wie dies aus Figur 9 zu ersehen ist; hat man sehr niedrig siedende Flüssigkeiten, wie Aether oder Aceton, zu destillieren, so nimmt man statt des Luftkühlrohrs einen Liebig'schen Kühler. Dieser ist auch immer dann zu nehmen, wenn man grössere Mengen von einer Flüssigkeit abzudestillieren hat.

Beispiele. Es sieden:

Aether	bei 35° C.	Essigäther	bei $74-76^{\circ}$ C.
Amylenhydrat	> $99-103^{\circ}$ C.	Menthol	> 212° C.
Amylnitrit	> $97-99^{\circ}$ C.	β -Naphthol	> 286° C.
Aethylbromid	> $38-40^{\circ}$ C.	Paraldehyd	> $123-125^{\circ}$ C.
Chloroform	> $60-62^{\circ}$ C.	Thymol	> $228-230^{\circ}$ C.

Bei sehr hoch siedenden Flüssigkeiten, wie Menthol, Naphthol und Thymol, ist ein Luftkühlrohr meist nicht nötig.

Korrektur von Schmelzpunkt und Siedepunkt.

Bei den Schmelzpunkts- und Siedepunktsbestimmungen kommt es häufig vor, dass sich ein Teil des Quecksilberfadens vom Thermometer ausserhalb des erhitzten Bades vielmehr des erhitzten Dampfes vom Siedekölbchen befindet. Da die Temperatur dieses herausragenden Fadens niedriger ist als die des Bades oder des Dampfes an der Stelle des Abflussrohres vom Siedekölbchen, so zeigt das Thermometer eine tiefere Temperatur an als der Wirklichkeit entspricht. Aus diesem Grunde muss eine Korrektur angebracht werden, die der am Thermometer abgelesenen Zahl hinzugezählt werden muss und die nach der unten verzeichneten Formel gefunden wird. — Man verfähre in der folgenden Weise. Man lese in Graden die Länge des durch das Bad bez. durch die Dämpfe nicht erhitzten, also oberhalb des Kondensationsrohres befindlichen Quecksilberfadens ab und bringe in der Mitte dieses Fadens, möglichst nahe am Thermometer, ein zweites Thermometer an, dessen Temperatur man ebenfalls abliest. Es soll dann bedeuten:

- L = Zahl der Grade des herausragenden Quecksilberfadens,
- T = Temperatur, die am ersten Thermometer abgelesen wurde,
- t = Temperatur, die am zweiten Thermometer abgelesen wurde; sie entspricht der Temperatur des herausragenden Fadens.
- 0.000156 = scheinbarer Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers in Jenaer Normalglas.

Dann wird die Korrektur K nach der Kopp'schen Formel $K = L(T-t) \cdot 0.000156$ ermittelt.

III. Teil.

Allgemeiner Teil.

Ueber Lösungen von Elektrolyten und über Ionen.
Ueber komplexe Ionen.
Dissoziation. Umkehrbare oder reversible Reaktionen.
Kolloïdale Lösungen.
Ueber feinkörnige und grobkörnige Niederschläge.
Hydrolytische Spaltung oder Hydrolyse.
Ueber Molekülverbindungen oder Verbindungen höherer Ordnung.
Oxydationsmittel und Reduktionsmittel.
Spektralanalyse.

Ueber Lösungen von Elektrolyten und über Ionen.

Die verschiedenen chemischen Stoffe zeigen in verdünnten Lösungen ein ganz ähnliches Verhalten wie im gasförmigen Zustande und zwar in dem Masse, dass die Gasgesetze von Boyle, Gay-Lussac und Avogadro auch für verdünnte Lösungen die gleiche Geltung haben. Entsprechend dem durch Gasmoleküle bewirkten Druck, dem Gasdruck, üben auch gelöste Substanzteilchen einen Druck aus, der sich in den osmotischen Erscheinungen äussert und daher osmotischer Druck genannt wird; dieser ist abhängig von der Konzentration der Lösung und von der Temperatur; er ist proportional der Konzentration, d. h. der Zahl der in der Volumeneinheit vorhandenen gelösten Moleküle. Eine zweiprozentige Zuckerlösung übt, nach Untersuchungen von Pfeffer, einen osmotischen Druck von 1016 mm aus, eine vierprozentige einen solchen von 2082 mm und eine sechsprozentige einen solchen von 3075 mm; diese Drucke entsprechen also ganz den Konzentrationen, verhalten sich annähernd wie diese, nämlich wie 1 : 2 : 3. Diese Gesetzmässigkeit des osmotischen Drucks entspricht dem Boyle'schen Gesetz bei den Gasen, bei denen die Drucke, die sie ausüben, proportional sind ihren Dichten, also auch ihren Konzentrationen. — Ferner wächst der osmotische

Druck mit der Temperatur; er nimmt proportional der Temperatur, und bei allen gelösten Stoffen in gleichem Verhältnis zu. Der Druck-Temperaturkoeffizient hat denselben Wert wie bei Gasen, nämlich dem Wert 0.00367; ist also P_0 der osmotische Druck bei 0° , so ist derselbe bei $t^\circ = P_0(1 + 0.00367t)$. Man kann diese Beziehung wie bei Gasen auch so ausdrücken: »Der osmotische Druck in verdünnten Lösungen ist proportional der absoluten Temperatur«. Es gilt also das Gesetz (J. H. van't Hoff 1886): »Gelöste Substanzen üben in einer Lösung den gleichen Druck aus, welchen sie aufweisen würden, wenn sie bei derselben Temperatur in dem gleichen Raume sich im gasförmigen Zustande befänden«.

Jede Flüssigkeit bildet bei jeder Temperatur Dampf, dessen Spannung mit Erhöhung der Temperatur wächst. Löst man irgend eine Substanz in einer Flüssigkeit, so wird der Dampfdruck der letzteren vermindert; der osmotische Druck der gelösten Substanz wirkt demnach der Verdampfung des Lösungsmittels entgegen. Die erzeugte Dampfdruckverminderung für eine verdünnte Lösung ist proportional der zugesetzten Menge des gelösten Körpers, also der Konzentration. Daher wird der Siedepunkt irgend einer Flüssigkeit, wie der des Wassers, erhöht, wenn man eine Substanz darin auflöst, und zwar ist die Erhöhung des Siedepunkts ebenfalls proportional der Konzentration.

Der Gefrierpunkt eines krystallisierenden Lösungsmittels, wie Wasser, Benzol, Eisessig, Phenol, Naphthalin, wird erniedrigt, wenn man eine Substanz darin auflöst, und zwar ist auch diese Erniedrigung des Gefrierpunktes proportional der Menge gelöster Substanz.

Unter äquimolekularen Lösungen versteht man solche Lösungen, welche auf gleiche Mengen desselben Lösungsmittels solche Mengen der gelösten Stoffe enthalten, dass diese letzteren im Verhältnisse ihrer Molekulargewichte stehen. Äquimolekulare Lösungen enthalten also in gleich grossen Volumen unter denselben äusseren Bedingungen gleich viel gelöste Moleküle. Für derartige Lösungen bestehen nun die folgenden Gesetze, die sich auf den osmotischen Druck, die Dampfdruckverminderung, die Siedepunktserhöhung und die Gefrierpunktserniedrigung beziehen:

Äquimolekulare verdünnte Lösungen üben bei der gleichen Temperatur den gleichen osmotischen Druck aus; dieser ist also nur von der Zahl der vorhandenen gelösten Moleküle abhängig und nicht von deren chemischen Natur. Dieses Gesetz gilt nur für chemisch indifferente Verbindungen.

Äquimolekulare Mengen beliebiger indifferenter Stoffe, in der gleichen Menge eines Lösungsmittels gelöst, bringen eine gleiche, konstante Dampfdruckerniedrigung hervor und erhöhen den Siedepunkt des Lösungsmittels um gleich viel.

Aequimolekulare Mengen verschiedener indifferenten Stoffe, in derselben Menge des Lösungsmittels gelöst, zeigen die gleiche Gefrierpunktserniedrigung (Gesetz von Raoult).

Diese, für verdünnte Lösungen gültigen Gesetze lassen sich in der folgenden Weise kurz zusammenfassen:

Aequimolekulare Lösungen verschiedener Substanzen im selben Lösungsmittel besitzen gleichen osmotischen Druck, gleichen Dampfdruck bei gleicher Temperatur, gleichen Siedepunkt und gleichen Gefrierpunkt. Auf Grund dieser Gesetze kann man die Molekulargewichte von chemisch indifferenten Substanzen bestimmen. Besonders aus der Erniedrigung des Gefrierpunktes krystallisierbarer Lösungsmittel sowie aus der Erhöhung des Siedepunktes von Lösungsmitteln durch zugesetzte indifferente Substanzen lassen sich die Molekulargewichte der letzteren ohne experimentelle Schwierigkeiten und mit relativ grosser Genauigkeit bestimmen.

Bewirken beispielsweise p -gramm von einer Substanz, deren Molekulargewicht bestimmt werden soll, in 100 g Lösungsmittel gelöst, die Gefrierpunktserniedrigung von t° , so ruft 1 g der Substanz die Erniedrigung $\frac{t}{p}$ hervor; diese Gefrierpunktserniedrigung von 1 g Substanz in 100 g Lösungsmittel nennt man den *Depressionskoeffizienten*; durch Multiplikation desselben mit dem gesuchten Molekulargewicht der gelösten Substanz erhält man die sogenannte *Molekulardepression*. Diese ist nun für ein und dasselbe Lösungsmittel eine *Konstante*, die man auf experimentellem Wege in der Weise findet, dass man in dem betreffenden Lösungsmittel eine Substanz von schon bekanntem Molekulargewicht¹⁾ löst und die hierbei auftretende Gefrierpunktserniedrigung bestimmt. Es gilt also das Gesetz:

$$M \times \frac{t}{p} = \text{Konstante,}$$

aus dem man das gesuchte Molekulargewicht M findet nach

$$M = \text{Konstante} \times \frac{p}{t}.$$

Wie wiederholt hervorgehoben wurde, gelten die Lösungsgesetze nur für chemisch indifferente Verbindungen; von organischen Substanzen zeigen solche, welche eine Hydroxyl (OH)-Gruppe enthalten, wie die Alkohole, Phenole, Säuren, Oxime, Anomalien, indem sie zu hohe Werte für das Molekulargewicht liefern. Von anorganischen Substanzen folgen starke **Säuren, Basen und Salze** den obigen Gesetzen nicht; sie liefern einen osmotischen Druck, der im Vergleiche zum berechneten viel zu hoch ausfällt, zeigen ferner zu hohe Dampfdruckerniedrigung und zu grosse Gefrierpunktserniedrigung. So beträgt beispielsweise der osmotische Druck, die Erniedrigung des Dampfdruckes

¹⁾ Gefunden durch Bestimmung der Dampfdichte der vergasten Substanz.

und des Gefrierpunktes von sehr verdünnten wässrigen Lösungen von Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorwasserstoff das doppelte, von einer solchen von Chlorbaryum das dreifache des theoretischen Werts. Diese Lösungen verhalten sich also so, als ob sie doppelt bzw. dreimal so viele Moleküle gelöst enthielten, als ihrer Molekularformel entspricht.

Svante Arrhenius hat für diese Anomalien, die bei Säuren, Basen und Salzen, also bei Elektrolyten¹⁾, auftreten, eine in jeder Hinsicht befriedigende Erklärung gegeben, indem er das Verhalten dieser Stoffe dem elektrischen Strom gegenüber, hinsichtlich der Leitfähigkeit, zu seiner Betrachtung heranzog. Reine, absolut wasserfreie derartige Substanzen, wie absolute Schwefelsäure, flüssiger Chlorwasserstoff, festes Steinsalz leiten den elektrischen Strom äusserst schlecht; bei gewöhnlicher Temperatur sind nur die Lösungen von **Säuren**, **Basen** und **Salzen** in bestimmten Lösungsmitteln, besonders in Wasser gute Leiter des elektrischen Stroms. Es besteht nun eine Beziehung zwischen den oben erwähnten Abweichungen von den einfachen Lösungsgesetzen und der Eigenschaft der elektrolytischen Leitung. Jedesmal, wenn ein gelöster Stoff von den Lösungsgesetzen abweicht, so dass sein osmotischer Druck oder die diesem proportionale Gefrierpunktserniedrigung oder Siedepunktserhöhung grösser ist als seinem Molekulargewicht entspricht, so zeigt er auch elektrolytische Leitfähigkeit. — Nach der Theorie von Arrhenius werden die Elektrolyte beim Lösen in Wasser entweder vollständig oder nur teilweise in ihre **Ionen** gespalten, d. h. sie werden elektrolytisch dissoziiert. Unter Zugrundelegung dieser Theorie lassen sich die Abweichungen der Elektrolyte von den Lösungsgesetzen in einfacher Weise erklären. Durch die Dissoziation der Elektrolyte muss selbstverständlich die Zahl der kleinsten Teile in der wässrigen Lösung grösser sein, als wenn nur ungespaltene, also nichtdissoziierte Moleküle vorhanden wären. Eine Lösung von Salzsäure wird, wenn sie vollständig in Chlor- und Wasserstoffionen zerfallen ist, doppelt so viel kleinste Teilchen enthalten, als eine äquimolekulare Lösung von Zucker, die nicht leitet und deren Zuckermoleküle nicht elektrolytisch gespalten sind. Wenn also der osmotische Druck gerade so wie der Gasdruck ausschliesslich von der Zahl der vorhandenen kleinsten, selbständigen Massenteilchen abhängig ist, so muss derselbe bei allen Elektrolyten zu hoch ausfallen; ebenso müssen die Verminderung des Dampfdrucks und die Erniedrigung des Gefrierpunktes bei den Lösungen der Elektrolyte zu hoch gefunden werden. Dies entspricht ganz den aufgefundenen Tatsachen. Der Grad der elektrolytischen Spaltung der Elektrolyte in ihre Ionen ergibt sich in gleicher Weise aus

¹⁾ Ein Elektrolyt ist eine Substanz, welche im gelösten oder geschmolzenen Zustande den Strom leitet. Zu den Elektrolyten gehören Säuren, Basen und Salze.

der elektrischen Leitfähigkeit wie aus den Abweichungen bei Anwendung der osmotischen Methoden.

Die Spaltung der Elektrolyte in ihre Ionen vollzieht sich nicht quantitativ; es besteht vielmehr ein Gleichgewichtszustand zwischen den Ionen und den nicht gespaltenen Molekülen, der abhängig ist von der Natur des Elektrolyten, von der Natur des Lösungsmittels und von der Konzentration. — Der elektrische Strom wird umso besser geleitet, je grösser die Zahl der in der Lösung vorhandenen Ionen ist, denn diese sind die Träger der Elektrizität, und zwar befördern die Kationen positive die Anionen negative Elektrizität. Die Elektrizitätsmengen sind nach dem Faradayschen Gesetz für äquivalente Mengen der verschiedenen Ionen gleich gross; die Ionen von Chlor, Brom, Jod, das Nitration NO_3' , das Chloration ClO_3' sind mit der gleichen Elektrizitätsmenge beladen, während das zweiwertige Sulfat-Ion SO_4'' die doppelte Menge negativer Elektrizität enthält wie jene. Die Bildung von positiven und negativen Ionen aus Elektrolyten und die Bildung proportionaler Mengen von positiven und negativen Elektrizitätsmengen sind untrennbar an einander geknüpft.

Die Annahme, dass in den wässerigen Lösungen der Säuren, Basen und Salze deren Moleküle zum Teil oder vollständig in Ionen gespalten sind, führt unwillkürlich zu dem Schlusse, dass auch die chemischen Eigenschaften derartiger Lösungen die Eigenschaften der freien Ionen sind. Nach der modernen Ionentheorie sind die Reaktionen der analytischen Chemie nicht Reaktionen bestimmter Basen und Säuren als solchen, sondern Reaktionen bestimmter Kationen und Anionen.

Die Ionen haben, unabhängig von dem andern Bestandteil, mit dem sie in einer Lösung auftreten, stets dieselben Eigenschaften; sie treten ferner nur paarweise auf, wodurch sie sich von den freien Elementen sehr wesentlich unterscheiden. — Das Wasserstoffion H^+ hat beispielsweise ganz andere Eigenschaften als der gewöhnliche Wasserstoff; während dieser gasförmig und in Wasser sehr wenig löslich ist, sowie auf Lackmus nicht reagiert, existiert das Wasserstoffion nur in Lösungen, hauptsächlich wässerigen, und es kommt nur ihm die Eigenschaft zu, den Lackmusfarbstoff zu röten. Ebenso hat das Chlorion Cl^- ganz andere Eigenschaften als das gewöhnliche Chlor, von dem es weder seine Farbe, noch seinen Geruch, noch seine bleichende Kraft besitzt; auch besteht es nur in Lösung und nicht als Gas. Die Ionen der sämtlichen Halogene sind farblos, während diese Elemente als solche gefärbt sind. Nach W. Ostwald¹⁾ sind die freien Elemente mit ihren zugehörigen Ionen als allotrope Zustände eines und desselben Elementes aufzufassen, die sich hauptsächlich durch einen verschiedenen Energieinhalt von einander unterscheiden; Chlor enthält als Gas

¹⁾ »Grundlinien der anorganischen Chemie«, II. Auflage (1904), S. 200.

viel mehr Energie als im Ionenzustande; beim Wasserstoff ist dieser Unterschied nur klein.

Die Fähigkeit des Wassers und anderer Lösungsmittel einen Stoff in seine Ionen zu zerlegen, nennt man die »dissoziierende Kraft« des betreffenden Lösungsmittels. Diese Fähigkeit ist für verschiedene Lösungsmittel eine sehr verschiedene; das Wasser hat von den bisher untersuchten Stoffen nahezu die grösste dissoziierende Kraft.

Eine besondere Rolle spielen in der analytischen Chemie die Wasserstoffionen = H⁺-Ionen und die Hydroxyionen = OH⁻-Ionen¹⁾. Beide einwertigen Ionen sind die Spaltungsstücke des Wassers, welches, wie aus seiner sehr geringen Leitfähigkeit hervorgeht, nur sehr wenig elektrolytisch gespalten ist, nämlich rund 1 Mol. = 1 Grammmolekül = 18 g Wasser in 10⁷ = 10 000 000 Litern Wasser.

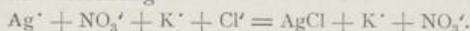
Die Verbindungen, welche Wasserstoffionen abspalten können, nennt man Säuren und solche, welche Hydroxyionen in Lösung schicken, Basen. Während die gewöhnlichen Neutralsalze in wässriger Lösung nahezu gleich stark gespalten werden, machen sich bei den Basen und Säuren die allergrössten Unterschiede geltend. Bei diesen finden sich alle Stufen von der fast vollständigen Spaltung in mässig verdünnten Lösungen bis zu geringen Spuren der Spaltung vor. Säuren und Basen, welche in wässriger Lösung weitgehend elektrolytisch gespalten sind, nennt man stark; diejenigen Säuren und Basen, welche dieses Verhalten in geringerem Grade zeigen oder kaum nachweisbar mehr, nennt man schwach oder sehr schwach. Der Dissoziationsgrad entspricht also dem, was man »Stärke« der Base oder Säure nennt.

Starke Säuren bez. starke Basen sind: Chlor-, Brom-, Jodwasserstoff, Chlorsäure, Ueberchlorsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure; die Alkalien, die Hydroxyde der alkalischen Erden.

Mässig starke Säuren, bezw. mässig starke Basen sind: Fluorwasserstoff, Phosphorsäure, schweflige Säure, Essigsäure, Oxalsäure; ferner Ammoniak, Magnesia, Silberoxyd.

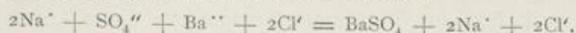
Sehr schwache Säuren, bezw. sehr schwache Basen sind: Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Cyanwasserstoff, Kieselsäure, Borsäure, Unterchlorige Säure; die Hydroxyde der anderen zwei- und der dreiwertigen Metalle.

Iongleichungen. Da die Reaktionen zwischen Elektrolyten in wässriger Lösung Ionenreaktionen sind, so müssen dieselben in der folgenden Weise in Gleichungen formuliert werden; beispielsweise die Reaktion zwischen Silbernitrat und Chlorkalium; Silbernitrat ist nach $\text{AgNO}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$ in Ag⁺- und NO₃⁻-Ionen, und Chlorkalium nach $\text{KCl} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{Cl}^-$ in gleicher Weise in K⁺- und Cl⁻-Ionen gespalten. Somit besteht die Gleichung



¹⁾ Die Kationen bezeichnet man mit Punkten, die Anionen mit Strichen.

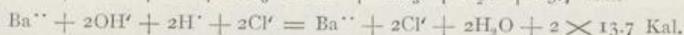
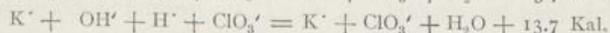
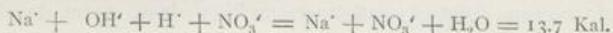
In ähnlicher Weise ist die Ionengleichung für die Reaktion zwischen Baryumchlorid und Natriumsulfat zu formulieren:



Das Wesentliche bei diesen Reaktionen besteht darin, dass durch Zusammentreffen von Ag- und Cl⁻-Ionen ein Niederschlag von Chlorsilber und aus Ba²⁺- und SO₄²⁻-Ionen ein solcher von Baryumsulfat entsteht; die anderen, in Lösung befindlichen Ionen bleiben im wesentlichen unverändert, falls deren Konzentration nicht geändert wird; sie finden sich demnach auf beiden Seiten der Gleichungen vor und können folglich weggelassen werden. Dadurch vereinfachen sich obige Ionengleichungen in der folgenden Weise:



Die **Salzbildung** aus Base und Säure vollzieht sich in wässriger Lösung folgendermassen: Die Base ist in Metallkation und Hydroxyl als Anion, die Säure in Wasserstoffkation und den damit verbundenen Rest als Anion gespalten; da Wasser einen äusserst geringen Dissoziationsgrad besitzt, wird es sich überall da bilden, wo Wasserstoff- und Hydroxylionen zusammentreffen; dies ist auch bei der Salzbildung der Fall. Berücksichtigt man bei dieser auch das **thermochemische Verhalten**, so findet man, dass bei der Neutralisation äquivalenter Mengen starker Base durch starke Säure stets die gleiche Wärmemenge frei wird, nämlich 13,7 Kalorien.



Das für die Salzbildung **Gemeinsame und Wesentliche** ist demnach die Bildung von Wasser aus Wasserstoff- und Hydroxylionen. Die anderen Ionen bleiben, so lange die Konzentration der Lösung nicht geändert wird, im wesentlichen unverändert. Die Wärmeentwicklung von 13,7 Kal. bei der Neutralisation äquivalenter Mengen starker Basen durch starke Säuren ist also nichts anderes als die Bildungswärme des Wassers aus H- und OH-Ionen:



Löst man einen aus zwei einwertigen Ionen bestehenden Elektrolyten in Wasser auf, und nennt man die Konzentrationen der beiden Ionen a und b, die des nichtdissoziierten Anteils c, so besteht nach dem **Massenwirkungsgesetz** für jede Lösung des Elektrolyten die Gleichung $a \cdot b = k \cdot c$, worin k die Gleichgewichtskonstante bedeutet, die von der Temperatur abhängig ist. Unter der Konzentration sei die in Mol¹⁾ gerechnete Menge der vorhandenen Stoffe, dividiert durch das in Liter gemessene Volum

verstanden; die Konzentrationseinheit ist also $\frac{\text{Anzahl Mol}}{\text{Anzahl Liter}}$.

¹⁾ Mol = Molekulargewicht in Gramm ausgedrückt.

Auch für eine **gesättigte** Lösung muss diese Gleichung gelten. Jede Vergrößerung von a oder b bedingt selbstverständlich auch eine solche von c , da ja k für eine bestimmte Temperatur einen konstanten Wert hat. Liegt eine mit nicht dissoziiertem Anteil gesättigte Lösung vor, so muss durch Erhöhung der Konzentrationen a oder b eine solche von c , also eine Uebersättigung eintreten, d. h. es muss eine Ausscheidung des Elektrolyten aus der Lösung erfolgen. Löst man ein Salz in Wasser auf, so entstehen beide Ionen desselben in gleicher Konzentration, so dass $a = b$ wird und die Gleichung lautet: $a^2 = k \cdot c$ und hieraus $a (= b) = \sqrt{k \cdot c}$; dieser Wert, für die Löslichkeit reiner einfacher Salze gültig, ist mit der Temperatur veränderlich.

Sind die beiden Ionen in verschiedener Konzentration vorhanden, wie dies eintritt, wenn man Lösungen verschiedener Salze mischt, so ist für das Gleichgewicht erforderlich, dass das Produkt der beiden Konzentrationen $a \cdot b$ einen ganz bestimmten Wert annimmt. Je grösser die eine Konzentration ist, desto kleiner muss die andere sein, damit Gleichgewicht eintritt. Man nennt das Produkt der Ionenkonzentrationen eines Stoffs für eine derartige, gesättigte Lösung, welche also verschiedene Salze gelöst enthält, nach W. Ostwald „**Löslichkeitsprodukt**“. Wird das Löslichkeitsprodukt für einen Stoff überschritten, so ist die Lösung in Bezug auf den gelösten Körper übersättigt; hieraus folgt als selbstverständlich, dass, wenn das Löslichkeitsprodukt nicht erreicht ist, das Lösungsmittel auf den in Frage kommenden Körper lösend einwirken muss. Man kann also die Löslichkeit eines Salzes in einem Lösungsmittel vermindern, wenn man die Konzentration eines im Salze vorhandenen Ions erhöht, d. h. für Fällungsreaktionen, wenn man einen Ueberschuss des Fällungsmittels anwendet. Versetzt man daher die gesättigte Lösung eines Salzes mit nur wenig einer solchen eines anderen Salzes, welches mit dem ersteren ein Ion gemeinschaftlich hat, so muss das erstere Salz ausfallen, unter Umständen auskrystallisieren.

Versuche. 1. Man verteile eine kalt gesättigte, wässrige Lösung von chlorsaurem Kalium (ClO_3K) auf mehrere Reagensgläser und bringe je einige Tropfen gesättigter Lösungen von Kaliumsalzen wie von Chlorkalium, Bromkalium, Jodkalium, essigsurem Kalium und Kaliumnitrat hinzu; bei all diesen Proben krystallisiert innerhalb weniger Minuten chlorsaures Kalium in glänzenden Blättchen aus. Dieselbe Wirkung erzielt man, wenn man zu einer weiteren Probe eine Lösung von chlorsaurem Natrium hinzufügt. Man überzeuge sich ferner davon, dass andere Natriumsalze, NaCl , NaJ , NaNO_3 , eine Ausscheidung von chlorsaurem Kalium nicht bewirken, dies ist ein Beweis dafür, dass zur Ausscheidung der letzteren Salze mit gleichnamigen Ionen erforderlich sind.

2. Man führe analoge Versuche mit einer kalt gesättigten Lösung von Silberacetat aus, indem man dieses, sowohl durch eine konzentrierte Lösung von Silbernitrat, also durch Erhöhung der Konzentration der Ag^+ -Ionen, als auch

durch eine solche von Kalium- oder Natriumacetat, also durch Zuführen von Acetationen, $C_2H_3O_2^-$ -Ionen, zur Ausscheidung bringt; Silberacetat scheidet sich hierbei im schön krystallisierten Zustande aus.

3. In ähnlicher Weise werden aus den gesättigten Lösungen von Baryum-, Blei-, Natriumchlorid durch wenig konzentrierte Salzsäure und aus den entsprechenden Lösungen von Baryum- und Bleinitrat durch starke Salpetersäure die in Lösung befindlichen Salze ausgefällt.

Aus diesen Tatsachen ergibt sich für die analytische Chemie, besonders für die Gewichtsanalyse, die wichtige Regel, dass man das zur Ausfällung eines Körpers dienende Reagens häufig im Ueberschuss anwenden und Niederschläge, die in Wasser in erheblicherer Menge löslich sind, mit dem verdünnten Fällungsmittel oder mit einem Bestandteil desselben auswaschen muss; Beispiele: $PbSO_4$ muss mit schwefelsäurehaltigem Wasser oder Alkohol, $[PO_4Mg(NH_4) \cdot 6H_2O]$ und $[AsO_4Mg(NH_4) \cdot 6H_2O]$, müssen mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen werden, also mit einer Lösung die Ammoniumionen enthält.

Diese Tatsachen kann man sich auch in der folgenden Weise klar machen. Befindet sich die gesättigte Lösung eines schwer löslichen Salzes wie Bleichlorid über diesem Salze als Bodenkörper, so werden der nicht dissoziierte Anteil der Lösung mit dem in Ionen zerfallenen Anteil und beide Anteile mit dem Bodenkörper im Gleichgewicht sich befinden. Fügt man dieser Flüssigkeit eine Substanz hinzu, welche mit dem in Lösung befindlichen Anteile des Bodenkörpers ein Ion gemeinsam hat, für den angenommenen Fall sei es Chlor-natrium, so werden die in Lösung befindlichen Blei-ionen häufiger Gelegenheit haben mit Chlorionen zusammenzutreffen; die Folge davon wird sein, dass sie sich zu elektrisch neutralen Bleichloridmolekülen vereinigen. Dadurch wird aber die Lösung für Bleichlorid übersättigt, das Gleichgewicht zwischen Bodenkörper und gelöstem Bleichlorid gestört; die Folge davon ist, dass neues Bleichlorid sich so lange niederschlagen muss, bis das Gleichgewicht wieder hergestellt ist.

Ausnahmen. Wird die Löslichkeit eines Salzes durch Zusatz eines anderen Salzes mit gleichnamigem Ion erhöht, so beruht dies auf der Bildung komplexer Verbindungen oder von Doppelsalzen; es können hierbei konstant zusammengesetzte Salzpaare entstehen wie



Komplexe Ionen.

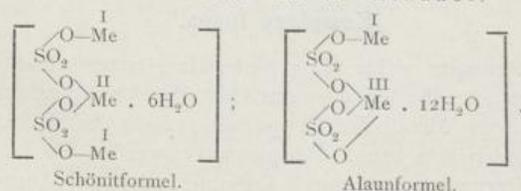
In den Lösungen vieler Doppelsalze treten nicht immer alle Reaktionen ein, welche für das eine Metallkation spezifisch sind, so dass also das eine Metall des Doppelsalzes nicht im einfachen Ionen-zustand vorhanden sein kann. Beispielsweise werden die Lösungen von Ferro- und Ferricyankalium durch Kalium-, Natrium-, Ammoniumhydr-

oxyd, also durch Hydroxylionen, sowie durch Alkalicarbonat nicht ausgefällt, was ein Beweis dafür ist, dass diese Lösungen Ferro- bez. Ferrionen nicht enthalten. In gleicher Weise werden Lösungen von Quecksilberjodid-Jodkalium $[HgJ_4]K_2$ durch Kalium-, Natriumhydroxyd und solche von Kaliumcuprocyanid, $[Cu_2(CN)_8]K_6$, auch nicht durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium zersetzt. Dieses anormale Verhalten findet seine einfache Erklärung in der Annahme, dass in den genannten Salzen die Metalle Eisen, Kupfer und Quecksilber mit Cyan beziehungsweise mit Jod Komplexe gebildet haben, welche in die wässrige Lösung metallhaltige komplexe Anionen schicken, nämlich $Fe(CN)_6^{VI}$, HgJ_4^{IV} und $[Cu_2(CN)_8]^{VI}$ -ionen.

Die hierher gehörenden Doppelsalze nennt man »komplexe Salze« oder kurz »Komplexsalze«. Ausserdem kennt man Doppelsalze, wie die Alaune, welche in wässriger Lösung die Reaktionen der einzelnen Metallkationen geben; so zeigt der Aluminiumalaun $[(SO_4)_2AlK \cdot 12H_2O]$ die Reaktionen des SO_4^{II} -ions und daneben die des Al^{III} - und K^I -ions. Auch die Doppelsalze der Schönitgruppe der allgemeinen Formel $[SO_4)_2MeMe_2 \cdot 6H_2O]^1$ wie der Schönit selbst, $[(SO_4)_2MgK_2 \cdot 6H_2O]$ und das Mohrsche Salz, $[(SO_4)_2Fe(NH_4)_2 \cdot 6H_2O]$ gehören hierher.

Eine scharfe Grenze zwischen Komplexsalzen und Doppelsalzen der letzteren Art kann nicht gezogen werden, denn die in den Komplexsalzen enthaltenen Komplexionen erleiden selbst wieder, aber meist nur in ganz geringem Grade, eine Dissoziation und geben daher, entsprechend dem Grade der Dissoziation in Einzelionen, mit bestimmten Reagentien die Reaktionen der Einzelionen. Das Mercurikaliumjodid, das in wässriger Lösung der Hauptsache nach, nach dem Schema $[HgJ_4]K_2 \rightleftharpoons HgJ_4^{IV} + 2K^+$ gespalten ist, gibt mit den oben angeführten Reagentien die Reaktionen des Hg^{II} -ions nicht, wohl aber liefert es mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium Quecksilbersulfid, was ein Beweis dafür ist, das HgJ_4^{IV} -ion, wenigstens zum geringen Teil, in Hg^{II} - und $4J^I$ -ionen gespalten; nur ist die Konzentration der Mercurionen zu gering, als dass mit OH^I -ionen ein Niederschlag von Quecksilberoxyd entstehen könnte: das Löslichkeitsprodukt vom HgO wird nicht überschritten.

¹⁾ Me = einwertiges, Me = zweiwertiges Metall, Me = dreiwertiges Metall; Konstitutionsformeln der »Schönite« und der »Alaune«:



1. Komplexe Anionen: PtCl_6^{4-} , SiF_6^{4-} , HgJ_4^{2-} , $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, $\text{Cu}_2(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{Cu}_2(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-}$.

2. Komplexe Kationen: $\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n^+$, $\text{Zn}(\text{NH}_3)_n^+$, $\text{Cd}(\text{NH}_3)_n^+$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_n^+$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_n^+$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_n^{3+}$.

Diese Komplexionen zeigen eine verschiedene Beständigkeit hinsichtlich ihres Dissoziationsvermögens in Einzelionen.

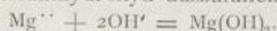
Mit Hilfe der neueren Anschauung über das Verhalten der Elektrolyte in Lösungen finden viele, früher nur schwer verständliche Reaktionen eine befriedigende Erklärung; hierher gehört die Reaktion zwischen Magnesiumsalzen und Ammoniumhydroxyd, bei Anwesenheit und bei Abwesenheit von Ammoniumsalzen. Wird Ammoniak in Wasser gelöst, so entsteht teilweise Ammoniumhydroxyd



welches als ziemlich schwache Base in der Lösung nur wenig Hydroxylionen liefert:



aber doch soviel, dass deren Konzentration gross genug ist, um aus Magnesiumsalzen Magnesiumhydroxyd auszufällen:



Das Löslichkeitsprodukt des $\text{Mg}(\text{OH})_2$ wird hierbei überschritten. Bei Gegenwart von Ammoniumchlorid und andern Ammoniumsalzen wird durch $\text{NH}_4^+ \cdot \text{OH}^-$ kein Magnesiumhydroxyd gefällt. Ammoniumsalze sind, im Gegensatz zum Ammoniumhydroxyd, stark ionisiert und liefern also viele Ammoniumionen in die Lösung. Die an und für sich nur wenigen Hydroxylionen der Ammoniakflüssigkeit werden nun häufig Gelegenheit haben, mit Ammoniumionen zusammenzutreffen und sich mit diesen zu elektrisch neutralen Ammoniumhydroxydmolekülen vereinigen. Infolgedessen werden viele OH^- -ionen aus der Lösung verschwinden, die Konzentration derselben muss geringer werden.

Unter Zugrundelegung der Gleichung

$$\begin{array}{rcccl} a & \times & b & = & k \times c \\ \text{NH}_4^+\text{-ionen} & \times & \text{OH}^-\text{-ionen-} & = & k \times \text{NH}_4^+ \cdot \text{OH}^- \\ & & \text{Konzentration} & & \text{Konzentration} \end{array}$$

sieht man sofort, dass durch Vergrösserung von a auch c , also die Konzentration der nicht dissoziierten $\text{NH}_4^+ \cdot \text{OH}^-$ -moleküle grösser werden muss.

Magnesiumhydroxyd ist in Wasser zwar schwer, aber doch in merklicher Menge löslich; damit ein Niederschlag von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ entstehen kann, muss die Konzentration der OH^- -ionen einen bestimmten Wert haben, der nach unten hin nicht überschritten werden darf; es muss in der Flüssigkeit das Löslichkeitsprodukt des $\text{Mg}(\text{OH})_2$ mindestens erreicht werden. Bei Anwesenheit von Ammoniumsalzen scheidet aber Ammoniumhydroxyd so wenig OH^- -ionen in Lösung, dass das Produkt aus der Konzentration der OH^- -ionen und der der Mg^{2+} -ionen kleiner ist, als es zur Entstehung eines Niederschlags von Magnesiumhydroxyd sein muss.

Elektronen.

Radium sendet drei Arten von Strahlen aus, die als α -, β - und γ -Strahlen unterschieden werden; diese drei Strahlentypen unterscheiden sich durch ein auffallend verschiedenes Durchdringungsvermögen. Während die α -Strahlen bereits durch ein einzelnes Blatt Papier oder durch eine Luftschicht von einigen Zentimetern Dicke zurückgehalten werden, durchdringen die β -Strahlen mit Leichtigkeit dünne Metallschichten und Glas, werden aber von einer dickeren Metallschicht fast vollständig zurückgehalten. Die γ -Strahlen haben von den drei Strahlengattungen das stärkste Durchdringungsvermögen.

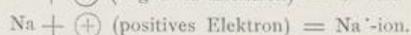
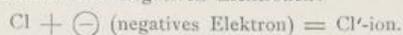
Die α -, β - und γ -Strahlen unterscheiden sich weiterhin durch ihr verschiedenes Verhalten unter dem Einfluss des magnetischen Feldes; die β -Strahlen werden wie die Kathodenstrahlen hierbei in kreisförmige Bahnen abgelenkt, die α -Strahlen werden durch starke magnetische Felder in der entgegengesetzten Richtung der β - oder Kathodenstrahlen, aber in weit geringerem Masse abgelenkt und die γ -Strahlen sind nicht ablenkbar.

Den α -, β - und γ -Strahlen kommt die Fähigkeit zu, die Luft und andere Gase zu ionisieren; durch die Wirkung dieser Strahlen werden die Gase befähigt, die Elektrizität in Mengen zu leiten, welche der Intensität der Strahlung proportional sind. — Radioaktive Substanzen werden, selbst noch in minimalen Mengen, mit dem Elektroskop erkannt, welches entladen wird. Das Elektroskop ist das empfindlichste Hilfsmittel der qualitativen Analyse.

Die α -Strahlen bestehen aus einem Schwarm von positiv geladenen, diskreten Massenteilchen, deren Masse ungefähr doppelt so gross ist wie die Masse des Wasserstoffatoms. — Die β -Strahlen der radioaktiven Elemente sind Kathodenstrahlen und erscheinen erzeugt durch negative Elektrizitätsteilchen. — Die γ -Strahlen sind identisch mit den Röntgenstrahlen und müssen als Störungen im Lichtäther aufgefasst werden.

J. J. Thomson nimmt an, dass jedes Teilchen der β - oder Kathodenstrahlen dieselbe Elektrizitätsmenge mit sich führt, welche ein einwertiges Ion bei der Elektrolyse transportiert. — Nach Faradays Gesetz scheidet ein und dieselbe Elektrizitätsmenge e aus verschiedenen Elektrolyten chemisch äquivalente Mengen m ab, so dass den verschiedenen Stoffen auch verschiedene Werte für $\frac{e}{m}$ entsprechen, da ja m seinen Wert von Stoff zu Stoff wechselt: das chemische Äquivalent ist für die verschiedenen Substanzen verschieden. Wären die Teilchen der Kathodenstrahlen Ionen, so müsste der Quotient $\frac{e}{m}$ eine Grösse besitzen wie sie die Ionen der Elektrolyten besitzen. Dies ist aber nicht der Fall; der Quotient $\frac{e}{m}$ weist für Kathodenstrahlen in allen Gasen den gleichen Wert auf, so dass m in allen Fällen identisch ist. Da also m unabhängig von der stofflichen Natur des Gases ist, so liefert demnach die Spaltung aller Gasatome Teilchen von gleicher Grösse. Das Elementarquantum an Elektrizität, welches jedes Teilchen der Kathoden- oder β -Strahlen trägt und das in Lösung an jedem einwertigen Ion haftet, heisst **Elektron**. — Die Masse der negativen Elektronen beträgt etwa den 2000sten Teil von der Masse des leichtesten Atoms, des Wasserstoffs. Die positiven Elektronen kommen nur in Verbindung mit Atomen oder Atomgruppen

als Ionen vor. Nach der modernen Elektronentheorie müssen die Ionen angesehen werden als Vereinigungen oder Verbindungen der chemischen Elementaratome und Atomgruppen mit positiven und negativen Elektronen:



Dissoziation. Umkehrbare (reversible) Reaktionen.

Wird gasförmiger Jodwasserstoff langsam erhitzt, so beginnt bei etwa 180° eine merkbare Zersetzung in Jod und Wasserstoff; diese nimmt mit steigender Temperatur zu, ohne zunächst vollständig zu werden; bei sehr hohen Temperaturen erreicht man schliesslich eine nahezu vollständige Spaltung in die Elemente. Kühlt man das Gasgemisch langsam ab, so durchläuft es die umgekehrte Folge der Erscheinungen. Der Zersetzungsgrad des Jodwasserstoffs bei einer bestimmten Temperatur wird gleich befunden, einerlei ob dieselbe durch Aufsteigen von einer niedrigeren oder durch Heruntergehen von einer höheren Temperatur erreicht wurde. Voraussetzung, dass diese Bedingung erfüllt wird, ist nur, dass die Temperatur, um die es sich handelt, lange genug konstant gehalten wird. Eine derartige Zersetzung eines Stoffs, die mit steigender Temperatur zunimmt und durch das Vereinigungsstreben der Zersetzungsprodukte begrenzt ist, nennt man Dissoziation. Dasselbe chemische Gleichgewicht zwischen Jod, Wasserstoff und Jodwasserstoff für eine bestimmte Temperatur kann nicht nur erreicht werden, wenn man vom fertigen Jodwasserstoff ausgeht, sondern auch, wenn man Jod und Wasserstoff unter den gleichen Bedingungen auf einander einwirken lässt; als diese beiden Stoffe in äquivalenten Mengen in einem zugeschmolzenen Gefäss im Schwefeldampf auf 445° hinreichend lang erhitzt wurden, wurden schliesslich 78.96% Jodwasserstoff und 21.04% unverbundenes Gasgemisch (Joddampf + Wasserstoff) erhalten. Als ein gleiches, mit fertigem Jodwasserstoffgas gefülltes Gefäss auf die gleiche Temperatur erhitzt wurde, waren 21.5% desselben zersetzt, ein Wert, der dem erst gefundenen (21.04%) sehr nahe kommt. Solche Reaktionen, welche zu demselben Endzustande führen, gleichgültig ob man von dem einen oder dem anderen System von Stoffen ausgeht, nennt man **umkehrbare** oder **reversible Reaktionen**. Ist der Endzustand erreicht, so sagt man, dass die beiden Systeme mit einander im chemischen Gleichgewicht sind. Die umkehrbaren Reaktionen schreibt man in der folgenden Weise an



Ein typisches Beispiel für eine umkehrbare Reaktion ist das folgende. Wird Wasserdampf über glühendes Eisen geleitet, so erhält man Wasserstoff und Eisenoxyduloxyd



Leitet man dagegen Wasserstoff über glühendes Eisenoxyduloxyd, so tritt Reaktion im umgekehrten Sinne ein:



Im ersteren Fall wird der gebildete Wasserstoff durch die überschüssigen Wasserdämpfe weggeführt, im letzteren Fall das gebildete Wasser durch den im Ueberschuss vorhandenen Wasserstoff; die Folge davon ist, dass, wenigstens praktisch genommen, die beiden Reaktionen im Sinne der obigen Gleichungen zu Ende gehen, also nahezu quantitativ verlaufen.

Erhitzt man aber Eisen und Wasserdampf oder Eisenoxyduloxyd und Wasserstoff in einem **geschlossenen** Gefässe, so stellt sich für jede Temperatur ein Gleichgewichtszustand ein, so dass dann die beiden Stoffe Wasserstoff und Wasser in einem ganz bestimmten, für die gegebene Temperatur nicht mehr veränderlichen Verhältnisse neben einander vorhanden sind; die Menge der festen Stoffe Eisen und Eisenoxyduloxyd ist eine beliebige. Für das chemische Gleichgewicht sind nur die gasförmigen, nicht die festen Stoffe massgebend. Es wird dann in derselben Zeit durch den Wasserstoff aus dem Eisenoxyduloxyd gerade soviel Eisen erzeugt, wie durch das Wasser Eisen zu Eisenoxyduloxyd oxydiert wird. Diese Reaktion ist dann eine umkehrbare, die sich durch das folgende Schema ausdrücken lässt:



Kolloidale Lösungen.

Ueberschichtet man eine Lösung von einem Salz wie Kupfersulfat vorsichtig mit dem reinen Lösungsmittel, so dass zwei Flüssigkeitsschichten entstehen, so wandert der gelöste Körper der Schwerkraft entgegen, so lange in das letztere, bis er durch die ganze Flüssigkeit gleichmässig verteilt ist, bis also eine homogene Lösung entstanden ist. Die gelöste Substanz verhält sich gegen das reine Lösungsmittel wie ein Gas gegenüber dem leeren Raume¹⁾; beide haben das Bestreben den ihnen zur Verfügung gestellten Raum gleichmässig zu erfüllen; eine Verschiedenheit bei den beiden Vorgängen ist nur eine zeitliche; die Verteilung des Gases erfolgt in sehr kurzer Zeit, während die Diffusion des gelösten Körpers in das Lösungsmittel unter Umständen viele Wochen beansprucht. Diffusion zwischen zwei Flüssigkeiten tritt nicht nur bei unmittelbarer Berührung ein, sondern auch, wenn man zwischen sie eine geeignete Scheidewand einschaltet, wie eine Membran aus tierischer Blase oder aus Pergamentpapier. Beide Flüssigkeiten wandern dann in entgegengesetzter Richtung durch dieselbe hindurch bis ein Gleichgewichtszustand eintritt, d. h. bis die Konzentration auf beiden Seiten gleich ist. Lässt man hierbei Wasser

¹⁾ Vgl. den Abschnitt über den osmotischen Druck S. 191.

gegen eine Salzlösung diffundieren, so strömt erheblich mehr Wasser zur Salzlösung wie umgekehrt. Gleich den Salzen diffundieren durch Pergamentpapier oder tierische Häute (Blase) Säuren, wasserlösliche starke Basen, sowie alle krystallisierenden Stoffe, wie Zucker, Harnstoff, die in Wasser löslich sind. Graham hat diese Substanzen **Krystalloide** genannt und zwar zum Unterschiede von dem **Kolloiden**, die durch tierische Membranen oder Pergamentpapier nicht oder richtiger gesagt, nur in sehr geringem Grade hindurchwandern. Zu den letzteren gehören Eiweiss, Gelatine (Leim), Gummi, Stärke, Kieselsäure, Zinnsäure, Titansäure, Wolframsäure, Molybdänsäure, sehr viele Schwefelmetalle, Ferrihydroxyd, Aluminiumhydroxyd; ferner bilden verschiedene Elemente, besonders Metalle, wie Gold, Silber, Platin, Palladium, Quecksilber, Wismuth, Kupfer, kolloidale Lösungen.

Das auf diese Eigenschaft gegründete Verhalten zur Trennung der Krystalloide und Kolloide hat Graham Dialyse genannt. Man bringt die Lösung des Gemisches aus Krystalloid und Kolloid in ein Gefäss, den Dialysator, dessen Boden aus einer tierischen Blase oder aus Pergamentpapier besteht, und hängt es in ein zweites, mit Wasser gefülltes Gefäss. Die Krystalloide diffundieren dann ins umgebende Wasser, während die Kolloide im Dialysator zurückbleiben, im kolloidalen Zustande gelöst. Graham hat gefunden, dass jedes gelöste Kolloid auch eine unlösliche Form besitzt und hat diesen beiden Formen der Kolloide die Bezeichnungen Hydrosol (sol = Abkürzung für »solutus«, gelöst) und Hydrogel (gel = gelatinatus, gelatineartig, koaguliert) beigelegt. Charakteristisch für die Hydrosole ist die Eigenschaft, dass sie aus ihren Lösungen durch gewisse Substanzen, nämlich durch Elektrolyte, und zwar meistens durch Spuren derselben, in gallertiger Form ausgeschieden werden; die Hydrosole werden hierbei in Hydrogele übergeführt. Die reine kolloidale Lösung der Kieselsäure ist klar und farblos, und, selbst bei einem Gehalt von 14% Kieselsäure nicht im geringsten zähflüssig. Eine solche Kieselsäurelösung lässt sich aber kaum länger als einige Tage aufbewahren; sie wird bald schwach opalisierend und nach einiger Zeit wird das Ganze ziemlich rasch pektös unter Bildung einer festen, durchsichtigen, farblosen oder schwach opalisierenden, in Wasser nicht mehr löslichen Gallerte. Die Koagulation der Kieselsäure wird in wenigen Minuten bewirkt durch eine Lösung, welche nur sehr wenig von einem kohlen-sauren Alkali enthält. — Auch andere Kolloide wie Leim, Eisenhydroxyd, Tonerdehydrat fällen die kolloidal gelöste Kieselsäure. Die einmal zum Gelatinieren gekommene, gallertige Kieselsäure kann weder mit Wasser noch mit Säuren wieder löslich gemacht werden: **Irreversible Kolloide**. — In der letzten Zeit ist es unter Anwendung geeigneter Fällungsmittel geglückt viele der Kolloide aus ihren Lösungen so abzuscheiden, dass sie die Fähigkeit, mit reinem Wasser wieder eine kolloidale Lösung zu geben, nicht einbüßen: **Rever-**

sible Kolloide. Man hat dann zu unterscheiden zwischen einem »flüssigen« und einem »festen Hydrosol« und dem Hydrogel, dem amorphen, unlöslichen Körper, der nicht wieder mit reinem Wasser kolloidale Lösungen geben kann.

Eigenschaften der Hydrosole. Das Verhalten bei der Diffusion¹⁾ ist kein scharfes Merkmal für die Kolloide, sondern nur ein abgestufter Unterschied der Grössenordnung, insofern als die Kolloide im Vergleich zu den Krystalloiden nur ausserordentlich langsam diffundieren, zudem gibt es Uebergänge zwischen Kolloiden und Krystalloiden. Ferner folgen »kolloidale Lösungen« nicht den früher erörterten Gesetzen für verdünnte Lösungen; der osmotische Druck einer Gummilösung oder einer Leimlösung wurde ausserordentlich gering befunden. Ebenso wird der Dampfdruck des Wassers, selbst durch Zusatz bedeutender Mengen von Gelatine oder Gummi, nur unbedeutend herabgedrückt. Auch die Gefrierpunkterniedrigung, welche Gummi arabicum, Eiweiss, Dextrin beim Wasser hervorrufen, ist nur sehr gering. Will man nicht annehmen, dass die genannten Kolloide ein ausserordentlich hohes Molekulargewicht besitzen, so sprechen diese Tatsachen zugunsten der Annahme, dass kolloidale Lösungen überhaupt keine eigentlichen Lösungen sind, sondern mechanische Gemenge von äusserst feiner Verteilung, also Suspensionen. Man nennt sie daher auch Pseudolösungen. Die geringe Gefrierpunkterniedrigung und der geringe osmotische Druck von kolloidalen Lösungen sind vielleicht auch bedingt durch Verunreinigungen mit Krystalloiden, die von Kolloidsubstanzen sehr hartnäckig zurückgehalten werden.

Auch die Koagulation kolloidaler Lösungen durch gewisse Zusätze findet man bei manchen sehr feinen mechanischen Suspensionen; so werden die feinen Suspensionen von Kaolin in Wasser durch geringe Zusätze löslicher Stoffe zum Ausflocken gebracht. Wie bei den kolloidalen Lösungen rufen diese Wirkung fast ausnahmslos Elektrolyte hervor, während Nichtleiter unwirksam sind.

Die meisten flüssigen Hydrosole dürften sich in einem labilen Zustande befinden; die Folge davon ist, dass bei ihnen häufig die Eigenschaft auftritt, dass sie allmählich von selbst, freilich sehr langsam, in stabilere Zustände übergehen. Während die Eigenschaften einer Krystalloidlösung, wie die von Salzsäure, Schwefelsäure, Kochsalz, bei gegebener Konzentration und Temperatur und bei gegebenem Drucke stets dieselben bleiben, ändern manche Hydrosole, wie die von Gold, Zinnsäure, Kieselsäure, unter den gleichen Bedingungen verhältnismässig schnell ihre physikalischen Eigenschaften. Solche Zustandsänderungen sind häufig irreversibel; viele Kolloide,

¹⁾ Vgl. Gg. Bredig, »Anorganische Fermente«, Leipzig 1901. R. Zsigmondy, »Zur Erkenntnis der Kolloide«, Jena 1905. A. Lottermoser, »Ueber anorganische Kolloide«, Stuttgart 1901.

die aus ihrer Hydrosollösung durch gewisse Zusätze oder durch Erhitzen oder Gefrieren oder Eintrocknen einmal koaguliert sind, können oft nicht wieder, bei erneuter Wasserzugabe, in Hydrosole zurückverwandelt werden. (Irreversible Hydrosole.)

Besonders viele Schwefelmetalle, wie sie beim analytischen Arbeiten, also beim Ausfällen gewisser Metalle mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium erhalten werden, bilden leicht kolloidale Lösungen und geben dann trübe Filtrate. Durch Aufkochen derartig trüber Filtrate und Zusatz geeigneter Elektrolyte wird dann die Ausflockung der kolloidal gelöst gewesenen Schwefelmetalle meist leicht erreicht. Zu den Schwefelmetallen, die leicht kolloidale Lösungen geben, gehören die Sulfide von Kupfer, Kadmium, Nickel, Wismuth, Zink und Zinn.

Versuche. Man stelle die Hydrosole von Arsentrisulfid und Antimontrisulfid her. — Man koche feines Arsenikpulver (As_2O_3), etwa 2 g einige Minuten mit viel Wasser gut aus, lasse erkalten und sättige das klare Filtrat mit Schwefelwasserstoff. Man erhält eine nahezu klare, im durchfallenden Lichte rötlichgelb, bei starker Verdünnung gelb aussehende Lösung, die im auffallenden Lichte eine stark gelbrote Diffusion des Lichtes zeigt. Diese Lösung kann gekocht werden, ohne dass sich Schwefelarsen abscheidet; dies tritt aber ein auf Zusatz irgend einer Spur eines Elektrolyten. Man verteile die kolloidale Lösung des Schwefelarsens auf mehrere Reagensgläser und füge zu jeder Probe immer nur wenige Tropfen des betreffenden Elektrolyten; man nehme verdünnte Salz-, Salpeter-, Schwefelsäure, Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Alaun, Chlorammonium, — Essigsäure bewirkt keine Fällung.

Um das Hydrosol des Antimontrisulfids zu erhalten, sättige man eine 0.3 bis 0.4%ige Brechweinsteinlösung kalt mit Schwefelwasserstoff, koche den Ueberschuss des letzteren weg und filtriere. Man erhält eine, im durchfallenden Lichte klar und blutrot aussehende Lösung, die im auffallenden Lichte trübe erscheint. Aus dieser Lösung fällen selbst Spuren von Elektrolyten das Hydrogel des Antimontrisulfids als orangenroten Niederschlag aus. Man führe diese Proben in der für das kolloidale Schwefelarsen angegebenen Weise aus.

Ueber feinkörnige und grobkörnige, amorphe und krystallinische Niederschläge.

Dass feinkörnige Niederschläge durch Stehenlassen bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur grobkörnig werden, beruht auf der theoretisch und experimentell nachgewiesenen Tatsache der leichteren Löslichkeit der feinkörnigen Niederschläge. Nach Untersuchungen von W. Ostwald¹⁾ und G. A. Hulett²⁾ ist die der Löslichkeit festen Körper von ihrer Korngrösse abhängig und zwar so, dass die Löslichkeit eines sehr feinkörnigen Bodenkörpers immer grösser ist als die eines grobkörnigen. Theoretisch beruht dies auf der Wirkung der Oberflächenspannung. — Dass frisch gefällte, sehr feinkörnige

¹⁾ W. Ostwald, Z. physik. Chem. 34. und chem. Centralblatt 1900. II.

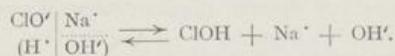
²⁾ G. A. Hulett, Chem. Centralblatt 1901 II. und 1904 I.

Niederschläge durch Stehenlassen oder Kochen besser filtrierbar werden; beruht auf derselben Tatsache, nämlich auf dem Wachsen der gröberer Teile auf Kosten der kleineren: die letzteren werden gelöst und bilden für die gröberer Teile eine übersättigte Lösung. — Eine erhebliche Vermehrung der Löslichkeit durch feinere Verreibung konnte Ostwald für rotes Quecksilberoxyd und Hulett für Gips nachweisen; bei dem letzteren können die Unterschiede bis 20% betragen.

Dass amorphe Niederschläge durch Stehenlassen sich in kristallisierte umwandeln, beruht auf einer analogen Tatsache. Da in den weitaus meisten Fällen beim Uebergang vom amorphen in den kristallisierten Zustand Wärme frei wird, so muss aus thermodynamischen Gründen die Löslichkeit amorpher Körper grösser sein, als die kristallisierte; die amorphen Modifikationen sind daher auch reaktionsfähiger als die kristallisierten.

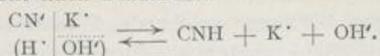
Hydrolytische Spaltung oder Hydrolyse

nennt man den Vorgang, durch welchen eine Verbindung unter Aufnahme von Wasser gespalten wird. Die Salze einer schwachen Säure mit einer starken Base sowie die Salze einer schwachen Base mit einer starken Säure werden, wenn man sie in Wasser löst, durch dieses mehr oder weniger stark hydrolytisch gespalten oder »hydrolysiert«. Wasser ist zwar in geringer aber immerhin messbarer Menge in Wasserstoff- und Hydroxylionen gespalten. Schwache Säuren und schwache Basen sind nach den früheren Auseinandersetzungen in Lösung nur sehr wenig elektrolytisch dissoziiert, während ihre Salze verhältnismässig stark in ihre Ionen gespalten sind. In der wässrigen Lösung von unterchlorigsaurem Natrium (ClONa) finden sich Na⁺ und ClO⁻-Ionen vor; da die unterchlorige Säure (ClOH) eine nur sehr schwache Säure ist, die in wässriger Lösung in kaum messbarer Menge elektrolytisch dissoziiert ist, so wird sie sich immer dann bilden, wenn ihr Anion ClO⁻ mit H⁺-ion zusammentrifft; die Konzentration der Wasserstoffionen im Wasser ist gross genug, um den Vorgang $\text{ClO}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{ClOH}$ einzuleiten; dadurch verschwinden H⁺-Ionen, und andererseits bleiben OH⁻-Ionen im Ueberschuss; da sich diese, infolge der weitgehenden Dissoziation des Natriumhydroxyds in Ionen, nicht mit den Na⁺-Ionen der Lösung verbinden können, so muss die Lösung von Natriumhypochlorit alkalisch reagieren; gleichzeitig muss eine solche Lösung den Geruch der freien unterchlorigen Säure zeigen, was in der Tat der Fall ist:

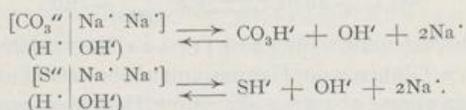


Alle hydrolytische Spaltungen sind umkehrbare Reaktionen.

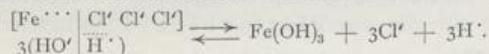
Aus demselben Grunde reagiert eine Lösung von Cyankalium alkalisch und riecht nach Blausäure:



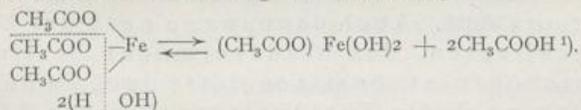
Infolge eingetretener Hydrolyse reagieren die Lösungen der Alkalisalze schwacher zweibasischer Säuren, wie die der Alkalicarbonate und Alkalisulfide, stark alkalisch.



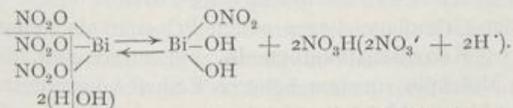
Ganz ähnliche Betrachtungen gelten für die Salze schwacher Basen mit stärkeren Säuren. Die Lösungen der Aluminium-, Eisenoxyd- und Chromoxydsalze reagieren sauer, weil sie weitgehend hydrolytisch gespalten sind und somit freie Säure vielmehr freie Wasserstoffionen enthalten. Die Ferriionen der Ferrisalze geben mit den OH'-ionen des Wassers Fe(OH)₃, das im nichtdissoziierten, kolloidalen Zustande gelöst bleibt und die rotbraune Färbung der Ferrisalzlösungen bedingt; es bleiben also H'-ionen im Ueberschusse, da sich diese mit den Säureanionen der starken Mineralsäuren infolge deren weitgehender Dissoziation nicht verbinden können:



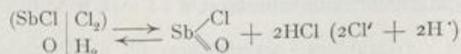
In den meisten Fällen geht die hydrolytische Spaltung derartiger Salze nicht zu Ende, sondern ist durch die Reaktion im entgegengesetzten Sinne begrenzt. Wird beispielsweise die Lösung von neutralem Ferriacetat gekocht, so entsteht infolge der eingetretenen hydrolytischen Spaltung ein braunroter Niederschlag von basischem Ferriacetat; die Reaktion verläuft hierbei nach folgender Gleichung:



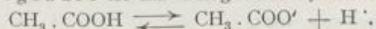
In analoger Weise wird aus einer Lösung von Wismuthnitrat durch viel Wasser basisches Wismuthnitrat



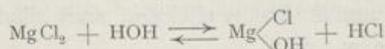
und einer solchen von Antimontrichlorid Antimonoxychlorid gefällt:



¹⁾ Die freie Essigsäure ist nur wenig elektrolitisch dissoziiert:



Je verdünnter und je heisser die Lösungen sind, desto vollständiger ist die hydrolytische Spaltung der betreffenden gelösten Salze. Durch die hydrolytische Wirkung, welche das Wasser auf Salze ausüben kann, ist es in vielen Fällen unmöglich, durch Eindampfen von wässrigen Salzlösungen reine, nicht hydrolysierte Salze zu erhalten; dies trifft für Magnesiumchlorid zu, das unter diesen Bedingungen nach

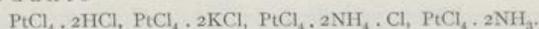


teilweise hydrolysiert wird. Wasserfreies Magnesiumchlorid, MgCl_2 , erhält man durch Glühen von Magnesiumammoniumchlorid.

Die Zusammensetzung der durch Hydrolyse von Neutralsalzen entstehenden basischen Salze ist also eine wechselnde; sie ist abhängig von der Art der Darstellung, und diese wird wieder von der Temperatur, und dem Verdünnungsgrad, d. h. der Konzentration beeinflusst. Will man beispielsweise ein stark basisches Wismuthnitrat herstellen, so trägt man das mit Wasser angerührte neutrale Nitrat in viel kochend heisses Wasser ein¹⁾.

Ueber Molekülverbindungen oder Verbindungen höherer Ordnung²⁾.

Die Valenzlehre erweist sich als unzulänglich für die Erklärung mancher kompliziert zusammengesetzter anorganischer Verbindungen, wie dies der Fall ist für die aus Platinchlorid entstehenden Additionsprodukte



Auch lässt sich die grosse Zahl der Molekülverbindungen, der sogenannten molekularen Additionen oder Verbindungen höherer Ordnung (A. Werner) unter Zugrundelegung der Valenzlehre nicht ungezwungen erklären. A. Werner hat zur Erklärung dieser und vieler anderer Verbindungen neue Begriffe in die Chemie eingeführt. Das neue Prinzip Werners lautet: »Auch dann, wenn nach der Valenzzahl zu schliessen, das Bindevermögen bestimmter Atome erschöpft ist, besitzen diese doch in den meisten Fällen noch die Fähigkeit, sich unter Bildung ganz bestimmter Atombindungen am weiteren Aufbau komplexer Moleküle zu beteiligen«.

Die auf der Grundlage dieses neuen Prinzips abgeleiteten Formeln nennt Werner **Koordinationsformeln**, um anzudeuten, dass verschiedene einfache Moleküle zu einer höheren Einheit koordiniert sind. Diese neuen Formeln für die Molekülverbindungen verlangen eine Erhöhung des ihnen bis jetzt zugeschriebenen Sättigungsvermögens. Bei Betrachtung der Koordinationsformeln müssen zwei Arten von Valenzen unter-

¹⁾ So lautet die Vorschrift des »Arzneibuches« für die Darstellung des »Bismuthum subnitricum«.

²⁾ Vergl. A. Werner, »Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie«. Braunschweig 1905.

schieden werden, nämlich die Hauptvalenzen im Sinne unserer gewöhnlichen Valenzen und die Nebenvalenzen, das sind die Restaffinitäten, die als Supplementärvalenzen zur Erklärung der Konstitution der Molekülverbindungen nach Werner angenommen werden müssen.

Zur Unterscheidung von Haupt- und Nebenvalenzen können folgende Hauptmerkmale angegeben werden:

Hauptvalenzen vereinigen solche einfache oder zusammengesetzte Radikale mit einander, die als selbständige Ionen auftreten können; durch Hauptvalenzen können beispielsweise verbunden sein: Cl' , Na' , NO_2' , NO_3' , Br' , J' , CN' , CNS' , SO_4'' .

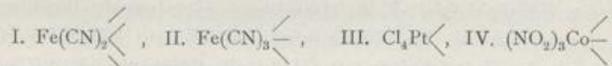
Nebenvalenzen stellen Affinitätswirkungen dar, welche solche Radikale aneinanderketten, die weder als selbständige einwertige Ionen wirken, noch mit solchen äquivalent sein können; durch Nebenvalenzen können verbunden werden: OH_2 , NH_3 , KCl , CrCl_3 , CuCl_2 .

Unter Zugrundelegung der Hypothese über die Konstitution der Ionen, dass bei der elektrolytischen Dissoziation das chemische Radikal sich mit einem Elektron vereinige, ergeben sich folgende Definitionen für Haupt- und Nebenvalenzen:

»Hauptvalenzen sind solche, deren Absättigungsvermögen durch die Äquivalenz mit einem Elektron gemessen wird«.

»Nebenvalenz ist eine Affinitätswirkung, die zwar zwei Atomgruppen durch atomäre Bindung vereinigen kann, die aber nicht befähigt ist, ein Elektron zu ketten«. (A. Werner.)

Die Zahl der an den Zentralatomen zur Absättigung gelangenden Nebenvalenzen ist nicht unbeschränkt, vielmehr zeigt die Zahl der Nebenvalenzen wie die der Hauptvalenzen der Elementaratome einen Maximalwert. So stehen dem Eisen im Ferrocyanid im Maximum vier (I), im Ferricyanid drei (II), dem Platin im Platinchlorid zwei (III) und dem Kobalt im Kobaltinitrit (IV) drei Nebenvalenzen zur Verfügung:



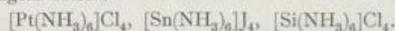
Bei gewöhnlicher Valenzbindung muss man annehmen, dass die betreffenden Atome direkt mit einander verbunden sind, wobei nicht an eine starre Bindung gedacht ist, sondern nur daran, dass kein drittes Atom den Raum zwischen den direkt verbundenen Atomen ganz oder teilweise ausfüllen darf. Atome, die in dieser Weise mit dem Zentralatom, und zwar unabhängig davon, ob sie durch Haupt- oder Nebenvalenzen verkettet sind, in Verbindung sind, liegen in der ersten Sphäre oder Zone. Die Zahl, die angibt, wieviel Atome sich in der ersten Sphäre zu komplexen Radikalen verbinden können, nennt A. Werner Koordinationszahl. Der Maximalwert der Koordinationszahl eines Elementaratoms kann aus der Zusammensetzung seiner konstitutionell erkannten Verbindungen abgeleitet werden; hierzu haben sich bei verschiedenen Metallen die relativ beständigen Metallammoniakalze als geeignet erwiesen. Es hat sich gezeigt, dass bei der über-

wiegenden Anzahl von Elementen die maximale Koordinationszahl gleich sechs ist.

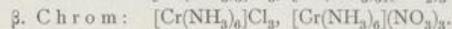
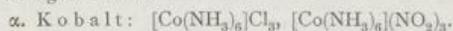
Indirekt, d. h. in zweiter Zone gebundene Radikale zeigen ein ausgeprägtes elektrolytisches Dissoziationsvermögen; man kann von vornherein annehmen, dass die in der zweiten Zone befindlichen Atome und Gruppen sich durch eine grössere gegenseitige Beweglichkeit auszeichnen, was in der Tat zutrifft.

Hexamminsalze, $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_n$. Am eingehendsten untersucht von den hierher gehörenden Molekülverbindungen sind die Hexamminsalze, die alle ein positives komplexes Radikal enthalten, welches aus einem Metallatom und sechs Ammoniakmolekülen besteht; man bringt beim Anschreiben derartiger Verbindungen das komplexe Radikal in eckige Klammern. Die Valenz dieses »Komplexradikals« ist die gleiche wie die des Zentralatoms, denn da die Ammoniakmoleküle durch Nebervalenzen an das letztere gekettet sind, so wird am Hauptvalenzzustand des Zentralatoms nichts geändert. Man kennt Hexamminsalze mit vier-, drei- und zweiwertigem Zentralmetallatom:

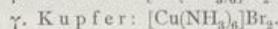
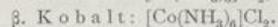
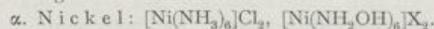
a. mit vierwertigem Atom.



b. mit dreiwertigem Atom.



c. mit zweiwertigem Atom.

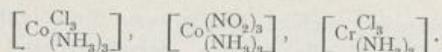


Die Acidopentamminsalze, $[\text{Me}^{\text{X}}(\text{NH}_3)_5]\text{X}_n$, enthalten einen negativen Säurerest X in undissoziierbarer Bindung, während sich beispielsweise im Hexamminkobaltchlorid $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ alle Chloratome als Ionen verhalten; in Uebereinstimmung hiermit wird aus diesem alles Chlor schon in der Kälte durch Silbernitrat gefällt. In dem Pentamminsalz $[\text{Co}^{\text{X}}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ ist dies nicht der Fall; das eine Chloratom desselben befindet sich in nicht ionisierbarer Form vor, wird also durch Ag'-ionen nicht ausgefällt, verhält sich also wie organisch gebundenes Chlor. Ferner werden die beiden in ionogener Bindung befindlichen Chloratome durch konzentrierte Schwefelsäure schon in der Kälte als Salzsäure ausgeschieden, während das dritte Chloratom unverändert bleibt.

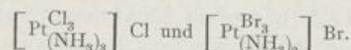
Die Diacidotetramminsalze vom Typus $[\text{Me}^{\text{X}_2}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_n$, wie das Dinitritotetramminkobaltinitrit $[\text{Co}^{\text{NO}_2}_2(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_2$ enthalten zwei einwertige Säurereste, die in direkter Bindung mit dem Zentralmetall-

atom stehen und die daher in der Kälte eine sehr geringe Reaktionsfähigkeit aufweisen.

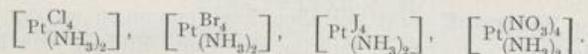
Die Triacidotriamminalsalze vom Typus $\left[\text{Me} \begin{smallmatrix} \text{X}_3 \\ \text{(NH}_3\text{)}_3 \end{smallmatrix} \right] \text{X}_n$ enthalten drei einwertige Säurereste mit nicht ionogenem Charakter; ist das Zentralatom dreiwertig, so resultieren hierbei koordinativ gesättigte Verbindungen, die Nichtleiter sind, da sie keinen ionisierbaren Säurerest mehr enthalten; z. B.



Triamminalsalze mit vierwertigem Zentralatom werden noch einen Säurerest in ionogener Bindung enthalten; hierher gehören Chloro- und Bromoplatinimonodiamminsalze:

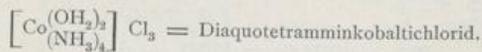
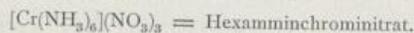


Diamminsalze. Ist das Zentralatom vierwertig, so werden die Diamminsalze keinen ionisierbaren Säurerest mehr enthalten; sie müssen sich also in Wasser, sofern sie unzersetzt löslich sind, ohne elektolytische Dissoziation auflösen; Salze dieser Art sind die Platinidiammine:



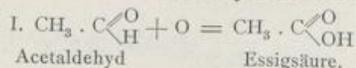
Monamminalsalze der allgemeinen Formel $\left[\text{Me} \begin{smallmatrix} \text{X}_5 \\ \text{NH}_3 \end{smallmatrix} \right] \text{X}$ sind bis jetzt nicht dargestellt.

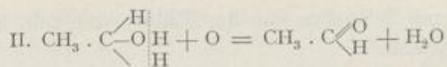
Nomenklatur. Die Namen der Atome und Atomgruppen, die mit dem Zentralatom zu einem komplexen Radikal gehören, werden vor den Namen des Metallatoms gestellt. Das Ammoniakmolekül wird mit »Ammin« bezeichnet, zum Unterschied von dem organischen »Amin«. Das Wasser enthält die Bezeichnung »Aquo«. — Alle diejenigen Radikale, welche nicht zum komplexen Radikal gehören, werden nach dem Namen des Metallatoms genannt. Beispiele:



Oxydationsmittel und Reduktionsmittel.

Oxydation nennt man den Vorgang, durch welchen eine sauerstoffärmere (oder sauerstofffreie) in eine sauerstoffreichere Verbindung übergeführt wird. Die Oxydation einer Verbindung kann erfolgen: I. durch direkte Aufnahme von Sauerstoff; II. durch Wegnahme von Wasserstoff, der dann zu Wasser oxydiert wird.

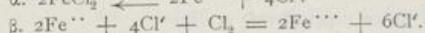




Aethylalkohol

Acetaldehyd + Wasser.

Modern ausgedrückt, bedeutet Oxydation die Zuführung positiver Ladung. Wenn z. B. FeCl_2 , das nach α ionisiert ist, durch Chlor in FeCl_3 übergeführt wird, so erfolgt dies nach Gleichung β :

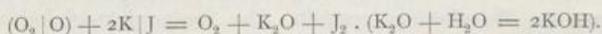


Solche Substanzen, welche Oxydationen hervorrufen, nennt man Oxydationsmittel; die meisten derselben sind sauerstoffreiche Verbindungen, die einen Teil ihres Sauerstoffs an oxydable Substanzen abgeben. Die wichtigeren Oxydationsmittel sind die folgenden: Freier Sauerstoff, Ozon, Wasserstoffsuperoxyd H_2O_2 , Superoxyde, besonders Natriumsuperoxyd Na_2O_2 , Salpetersäure und ihre Salze, Chromsäure, Uebermangansäure und ihre Salze, Unterchlorige Säure und Hypochlorite, Chlorsäure und Chlorate, Jodsäure; Chlor, Brom und Jod in Verbindung mit Wasser; Ferrisalze, besonders Ferricyankalium und andere Ferricyanide; auch Schwefelsäure wirkt in vielen Fällen oxydierend.

Freier Sauerstoff wirkt bei allen Verbrennungen an der Luft, bei den Oxydationen mancher Metalle an der Luft: Bildung von Eisenhammerschlag Fe_3O_4 und Kupferhammerschlag CuO ; ferner beim »Rösten« der Schwefelmetalle an der Luft:

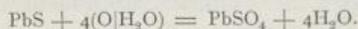


Ozon wirkt so ein, dass eine Volumverminderung des Gases nicht erfolgt; aus 1 Vol. O_3 entsteht hierbei 1 Vol. O_2 :

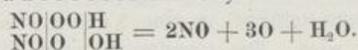


Ozon oxydiert Silber zu Ag_2O_2 , Blei zu PbO_2 , Schwefel, Phosphor, Arsen zu H_2SO_4 , bez. H_3PO_4 bez. H_3AsO_4 .

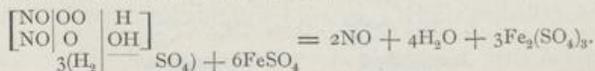
Wasserstoffsuperoxyd oxydiert viele Stoffe, indem es selbst zu Wasser reduziert wird; Arsen, Schwefel, Phosphor werden in die höchsten Oxydationsstufen übergeführt. Schwefelmetalle werden in Sulfate verwandelt:



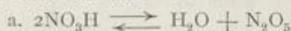
Salpetersäure, das am häufigsten gebrauchte Oxydationsmittel, wirkt in den meisten Fällen in der Weise oxydierend, dass 2 Mol. der Säure 3 At. Sauerstoff zur Oxydation liefern:



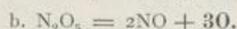
Wichtige Grundgleichung, auf die sich viele Oxydationsreaktionen der Salpetersäure zurückführen lassen:



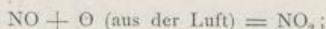
Man kann auch annehmen, dass die Salpetersäure zunächst in Wasser und ihr Anhydrid zerfällt — oder bereits in geringer Menge in dieser Weise zerfallen ist —:



und dass das letztere bei der Oxydation 3 At. Sauerstoff abgibt:

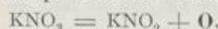


Das an und für sich farblose Stickoxyd wird schon durch den Luft-sauerstoff zu Stickstoffdioxyd, NO_2 oxydiert

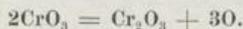


daher treten bei Oxydationen mit Salpetersäure braune Dämpfe von Stickstoffdioxyd auf.

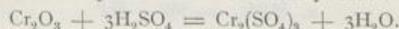
Von den salpetersauren Salzen sind es die **Alkalinitrate**, welche bei manchen Schmelzprozessen, wie bei der Chrom- und Manganschmelze, als Oxydationsmittel Verwendung finden; 1 Mol. des Alkalinitrats liefert unter Uebergang in das entsprechende Nitrit 1 Atom Sauerstoff:



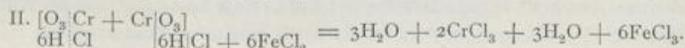
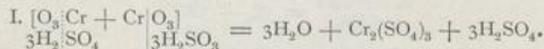
Chromsäure, sowie die Chromate oder Dichromate in Verbindung mit Säure, sind kräftig wirkende Oxydationsmittel; die Chromsäure wirkt nach der folgenden Grundgleichung oxydierend:



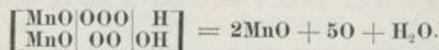
Bei Gegenwart einer Mineralsäure wird selbstverständlich nicht Cr_2O_3 gebildet, sondern das entsprechende Chromoxydsalz:



Schweflige Säure wird zu Schwefelsäure (I), Eisenoxydsalz zu Eisenoxydsalz (II) oxydiert:



Ueermangansäure, vielmehr Kaliumpermanganat in Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure, wirkt nach der folgenden Grundgleichung oxydierend:

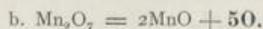


Das Manganoxydul (MnO) wird von der Schwefelsäure zu Mangansulfat gelöst: $2\text{MnO} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

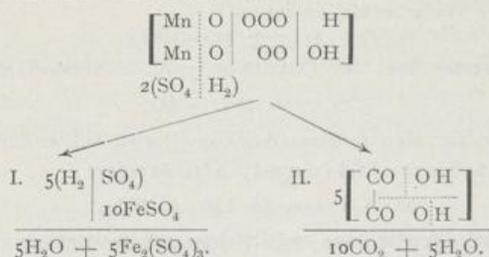
Man kann auch hierbei, ähnlich wie bei der Salpetersäure, annehmen, dass die Ueermangansäure erst in Wasser und ihr Anhydrid zerfällt:



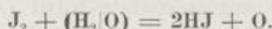
und dass letzteres 5 Atome Sauerstoff zu Oxydationszwecken zur Verfügung stellt:



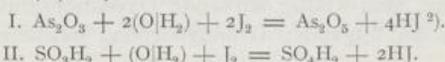
Eisenoxydulsalze werden zu Eisenoxydsalzen (I), Oxalsäure zu Kohlensäure und Wasser (II) oxydiert:



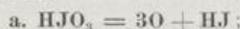
Chlor, Brom, Jod bei Gegenwart von Wasser¹⁾ wirken in der Weise oxydierend, dass sie das letztere zerlegen, sich mit dessen Wasserstoff verbinden und dessen Sauerstoff auf oxydable Stoffe übertragen:



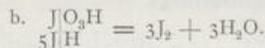
Arsenige Säure wird zu Arsensäure (I), Schweflige Säure zu Schwefelsäure (II) oxydiert:



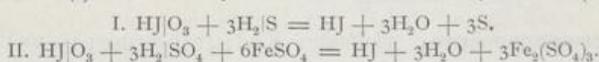
Jodsäure, HJO₃, liefert 3 Atome Sauerstoff, indem sie zu Jodwasserstoff reduziert wird:



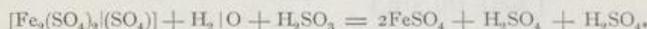
dieser setzt sich mit unverändert gebliebener Jodsäure sofort um zu Jod und Wasser:



Jodsäure oxydiert beispielsweise Schwefelwasserstoff zu Wasser und Schwefel (I), Eisenoxydulsalze zu Eisenoxydsalzen (II):



Ferrisalze wirken auf viele Stoffe oxydierend ein, indem Wasser zerlegt wird; schweflige Säure wird durch sie zu Schwefelsäure oxydiert:



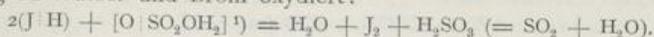
Schwefelsäure wirkt als konzentrierte Säure, zumal in der Siedehitze, in vielen Fällen oxydierend; Jodwasserstoff wird schon durch kalte

¹⁾ Im Chlorwasser sind durch Umsetzung des Chlors mit dem Wasser Chlorwasserstoff und unterchlorige Säure vorhanden, die ihrerseits wieder unter Bildung von Chlor und Wasser aufeinander einwirken, so dass zwischen diesen vier Stoffen ein Gleichgewichtszustand besteht:

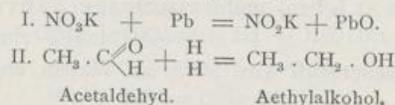


²⁾ $\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{AsO}_4\text{H}_3.$

konzentrierte Schwefelsäure zu Wasser und Jod, Bromwasserstoff analog zu Wasser und Brom oxydiert:



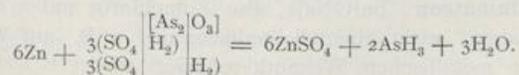
Reduktion. Unter Reduktion versteht man den der Oxydation entgegengesetzten Vorgang, also denjenigen Prozess, durch welchen von einer Substanz entweder Sauerstoff weggenommen (I) oder Wasserstoff aufgenommen wird (II), so dass also immer aus einer sauerstoffhaltigen Verbindung eine sauerstofffreie oder wenigstens eine sauerstoffärmere Verbindung entsteht.



Substanzen, welche derartige Reduktionen bewirken, nennt man Reduktionsmittel. Die wichtigeren Reduktionsmittel sind naszierender Wasserstoff, Jodwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Schweflige Säure, Phosphorige Säure, Unterphosphorige Säure, Zinnchlorür in Verbindung mit Salzsäure, Ferrosalze, Kohlenstoff, Kohlenoxyd, viele Metalle, Hydroxylamin (NH_2OH); von bekannteren organischen Substanzen kommen Ameisensäure, Aldehyde und Cyankalium, letzteres im Schmelzflusse, als Reduktionsmittel in Betracht.

Naszierender Wasserstoff nennt man den Wasserstoff, der im Augenblick seiner Entstehung zur Einwirkung kommt. Im Entstehungsmomente wirken viele Elemente erheblich kräftiger als im fertigen Zustande. Unter Zugrundelegung der atomistisch-molekularen Anschauung bestehen die fertigen Elemente meist aus Molekülen und diese wieder aus zwei oder mehreren Atomen, deren chemische Affinität schon teilweise abgesättigt ist. Im Augenblick der Entstehung treten aber die Elemente zunächst als freie Atome auf, die kraftvoller wirken müssen, als wenn sie mit einander zu Molekülen bereits verbunden sind, weil zur Spaltung dieser in die freien Atome ein gewisser Aufwand von Energie erforderlich ist.

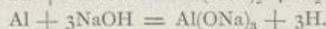
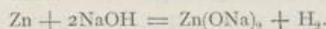
Naszierender Wasserstoff kann in saurer und in alkalischer Lösung zur Einwirkung kommen; im ersteren Falle lässt man eine verdünnte Säure — Salz-, Schwefel-, Essigsäure — auf ein Metall, wie Zink, Eisen, Zinn, Magnesium einwirken und bringt dann zu diesem Gemisch die Substanz, welche reduziert werden soll; in dieser Weise werden die Sauerstoffverbindungen des Arsens zu Arsenwasserstoff, AsH_3 , reduziert:



Will man in alkalischer Lösung reduzieren, so bringt man ein hierzu geeignetes Metall, wie Zink (besonders in Form von Zinkstaub)

¹⁾ $[\text{OSO}_2\text{OH}_2] = \text{SO}_4\text{H}_2$.

oder Aluminium mit Kali- oder Natronlauge zusammen und fügt die betreffende Substanz dazu.



Nitrate werden hierbei zu Ammoniak reduziert¹⁾.

Jodwasserstoff wirkt stark reduzierend, weil er leicht in Jod und Wasserstoff zerfällt: $2\text{HJ} \rightleftharpoons \text{J}_2 + \text{H}_2$; der letztere tritt dann in statu nascendi auf.

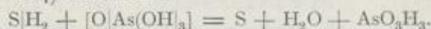
Jodwasserstoff reduziert konzentrierte Schwefelsäure zu schwefliger Säure (s. oben) und salpetrige Säure zu Stickoxyd:



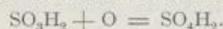
Schwefelwasserstoff wird leicht zu Wasser und Schwefel oxydiert



und wirkt daher reduzierend; so wird Chromsäure zu Chromoxyd (s. S. 121), Arsensäure zu arseniger Säure, Eisenoxydsalz zu Eisenoxydulsalz (s. S. 124) reduziert:

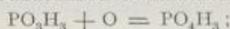


Schweflige Säure ist infolge der leichten Oxydierbarkeit zu Schwefelsäure ein kräftig wirkendes Reduktionsmittel:

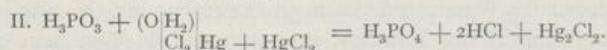
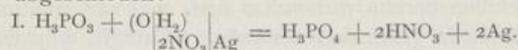


Sie wirkt auf die unter Schwefelwasserstoff angeführten Substanzen in gleicher Weise reduzierend ein wie dieser; ihr Verhalten gegen CrO_3 s. oben.

Phosphorige Säure wirkt infolge ihres leichten Ueberganges in Phosphorsäure auf viele Substanzen reduzierend:



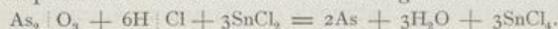
in vielen Fällen wird hierbei Wasser zerlegt, indem dessen Sauerstoff die phosphorige Säure oxydiert, während ihr Wasserstoff sich mit dem Anion einer zugesetzten Substanz verbindet. In dieser Weise wird aus Silbernitrat Silber (I), aus Quecksilberchlorid Quecksilberchlorür (II) abgeschieden:



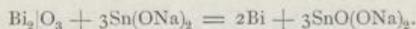
Zinnchlorür, bei Gegenwart von Salzsäure, wirkt wie



reduziert beispielsweise die Sauerstoffverbindungen des Arsens zu Arsen:

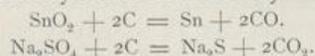


Zinnoxidulnatron, $\text{Sn}(\text{ONa})_2$, also Zinnchlorür und überschüssige Natronlauge, wirkt ebenfalls reduzierend, z. B. auf Wismuthoxyd, das zu metallischem Wismuth reduziert wird:

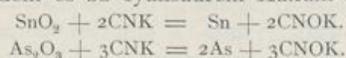


¹⁾ Die Devarda'sche Legierung: 50 T. Cu + 5 T. Zn + 45 T. Al eignet sich besonders gut zu derartigen Reduktionen in alkalischer Lösung.

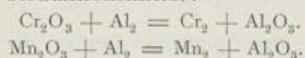
Kohlenstoff reduziert im glühenden Zustande die Oxyde der meisten Schwermetalle, sowie die Sulfate, diese zu Schwefelmetallen, indem er selbst zu Kohlenoxyd und Kohlendioxyd oxydiert wird:



Cyankalium wirkt im geschmolzenen Zustande auf Metalloxyde reduzierend ein, indem es zu cyansaurem Kalium oxydiert wird:



Metalle, wie Aluminium, Eisen, Magnesium, Zink sind kräftig wirkende Reduktionsmittel:



Verfahren der Metalldarstellung von H. Goldschmidt.

Ameisensäure wird leicht zu Kohlendioxyd und Wasser oxydiert und wirkt infolge dessen reduzierend:



Spektralanalyse.

Wird ein fester oder flüssiger Körper, wie geschmolzenes Platin oder im Knallgasgebläse erhitzter Kalk, zur Weisglut erhitzt, so strahlt er weisses Licht aus, welches beim Durchgehen durch einen feinen Spalt und hierauf durch ein farbloses Prisma ein kontinuierliches Spektrum liefert; man erhält vom Rot bis Violett eine ununterbrochene Reihe verschiedenfarbiger Bilder des Spaltes. Das weisse Licht wird also bei einem Durchgang durch das Prisma nicht nur von seiner Richtung abgelenkt, sondern auch gleichzeitig in verschiedene Farben zerlegt: es erleidet eine Dispersion. Die roten Strahlen werden hierbei am wenigsten, die violetten am stärksten abgelenkt. — Glühende Dämpfe oder Gase von geringer Dichte hingegen strahlen bei gegebener Temperatur ganz bestimmte Lichtarten, Licht von einer ganz bestimmten Brechbarkeit aus; in der obigen Weise mit Hilfe von Spalt und Prisma untersucht, liefern sie ein unterbrochenes, diskontinuierliches Spektrum, das aus einzelnen farbigen Linien oder Banden, also den einzelnen verschiedenfarbigen Bildern des Spaltes besteht (Spaltenbilder). Diese Spaltenbilder treten immer an der gleichen Stelle auf, wenn man auch immer das gleiche Prisma verwendet. So besteht das Spektrum der Natriumflamme aus einer hellen gelben Linie, die bei Anwendung stärkerer Zerstreung (Dispersion) in zwei Linien zerlegt werden kann, das Spektrum der karminroten Strontiumflamme aus mehreren roten und einer blauen Linie. Jede dieser Linien entspricht Lichtstrahlen von einer ganz bestimmten Wellenlänge. Die Wellen des roten Lichtes sind am längsten, die Wellen des violetten Lichtes am kürzesten, das rote Licht hat lange Schwingungsdauer, das blaue und violette kurzschwingende Wellen.

Die Wellenlänge drückt man entweder in Mikromillimetern = eintausendstel Millimeter = μ oder in Millionstel Millimetern = $\mu\mu$ aus. Die Wellenlängen von einigen bekannten Linien sind die folgenden:

Von Kalium:	rote	Linie K_{α} = 770 $\mu\mu$.
	violette	» K_{β} = 404 »
Von Natrium:	gelbe	» Na = 589,5 »
Von Lithium:	rote	» Li = 607,5 »
Von Strontium:	orangerote	» Sr_{β} = 602 »
	blaue	» Sr_{β} = 460,8 »
Von Thallium:	grüne	» Tl = 535 »

Zur Beobachtung der Spektren dienen Spektralapparate, auch Spektroskope genannt, über deren Konstruktion und Handhabung ich auf die ausführlichen Lehr- und Handbücher der Physik und Chemie verweisen möchte. — Es sei hervorgehoben, dass die beiden Flammen, die eine mit der zu untersuchenden Substanz und die andere, welche zur Beleuchtung der Skala dient, mindestens 10 cm vom Spalt und von der Skala entfernt aufgestellt werden müssen, damit der Spektralapparat durch sie nicht beschädigt wird. — Die Platindrähte mit den Perlen aus den zu untersuchenden Substanzen müssen so tief in den heissesten Teil der Flamme gebracht werden, dass sie sich nicht in der Höhe des Spaltes befinden, sonst würde ein kontinuierliches Spektrum durch das von Draht und Perle ausgehende weisse Licht erzeugt werden. Man wende für die Spektralversuche dünne Platindrähte an, damit nicht durch sie zuviel Wärme abgeleitet wird, und schmelze dieselben in Glasröhrchen ein. Zweckmässig hält man sich drei bis vier Stück solch dünner Drähte vorrätig und taucht sie in ein Glas mit Salzsäure (von etwa 20% HCl), die häufig zu erneuern ist. Man bringe die Platindrähte jeweils in den unteren, vorderen Flammenraum (Oxydationsraum). Vor dem eigentlichen Versuche überzeuge man sich davon, ob der betreffende Draht auch rein ist, indem man ihn erst abspült, dann mit konzentrierter Salzsäure befeuchtet, in die farblose Bunsenflamme hält. Färbt der Draht hierbei die Flamme nicht oder höchstens ganz vorübergehend gelb, so ist er für den Versuch geeignet.

Man bringe der Reihe nach an dem zu einem Ohr umgebogenen Platindraht Salze der Alkalimetalle und der alkalischen Erden in die Flamme, beobachte genau die hier auftretenden Spektren und notiere sich die Skalenteile, auf denen die wichtigeren und für das betreffende Metall charakteristischen Linien und Banden liegen.

Natrium. Man führe den Versuch zuerst mit Kochsalz aus: man erhält bei geringer Dispersion eine einzige Linie im Gelb, welche in zwei, sehr nahe bei einander befindliche gelbe Linien zerfällt, wenn man eine starke Dispersion gebraucht und gleichzeitig den Spalt sehr schmal nimmt. — Nimmt man statt Kochsalz oder Soda Borax, so kann man

im Spektrum gleichzeitig die von der Borsäure herrührenden grünen Linien beobachten.

Kalium. Am leichtesten ist im Kaliumflammenspektrum die rote α -Linie zu erkennen; die violette β -Linie kann bei stärkerer Dispersion älterer Spektralapparate meist nur dann sicher beobachtet werden, wenn man eine sehr gut brennende Flamme, am besten ein Gasgebläse, benutzt und anstatt Chlorkalium salpetersaures oder chlorsaures Kalium verwendet; beide geben Sauerstoff ab und erhöhen dadurch die Temperatur der Flamme. — Zur sicheren Erkennung des Kaliums genügt übrigens schon der Nachweis der roten α -Linie.

Lithium liefert eine intensiv rote Linie, welche näher an der Natriumlinie liegt als die rote α -Linie des Kaliums.

Rubidium liefert im Flammenspektrum eine Anzahl von Linien, von welchen die violette Doppellinie charakteristisch ist, weiterhin die rote Doppellinie.

Thallium liefert eine scharfe, glänzende, grüne Linie. Die Flammenspektren der Alkalisalze sind, falls nicht sehr viel verdampft, scharf begrenzte Linienspektren, die dem Lichte des glühenden Metaldampfes zukommen, sind also Metallspektren. Die Flammenspektren der alkalischen Erden sind gemischte Spektren; nimmt man für die Versuche die Chloride, so erhält man ein aus Metall-, Chlorid- und Oxydspektrum bestehendes gemischtes Spektrum, in dem freilich das »Oxydspektrum« vorherrscht. Bei sehr hohen Temperaturen, bei der des elektrischen Funkens, geben auch die alkalischen Erden reine Metallspektren. — Im Unterschiede zu den scharf begrenzten Linien, sind die Bandenspektren der Erdalkalimetalle breit und häufig nur einseitig scharf begrenzt.

Vom Calciumoxydspektrum, erhalten mit Chlorcalcium im heissesten Teil der Flamme, sind für die Erkennung des Calciums die orangerote Bande α und die grüne Bande β , die wichtigsten; beide treten stets gleichzeitig auf. Die übrigen spielen für den Nachweis des Calciums eine untergeordnete Rolle.

Strontiumoxydspektrum besteht, je nach der Breite des Spaltes und der Dispersion, aus 5 bis 6 roten Banden, einer orangeroten Bande und einer blauen Linie. Für die Erkennung des Strontiums sind die beiden letzteren, Bande α und besonders die blaue Linie β von Bedeutung.

Baryumoxydspektrum. Für den Nachweis des Baryums sind vier grüne Banden charakteristisch, die fast immer zusammen auftreten; bei längerem starken Glühen erhält man eine scharf begrenzte grüne Linie, die dem Metallspektrum angehört, und ausserdem drei breitere grüne Banden. Von untergeordneter Bedeutung sind rote Banden, die meist auftreten.

Will man die Chloridspektren der alkalischen Erden erhalten,

so bringt man unterhalb der Probe eine Salmiakperle, die sich an einem Platindraht befindet, in die Flamme.

Da jeder Farbe Licht von einer bestimmten Wellenlänge entspricht, so gibt man in der Regel nicht die Lage der auftretenden Linien in Bezug auf die Skala des Spektroskops an, sondern die Wellenlängen der betreffenden Lichtarten. Man kann sich eine Kurve konstruieren, welche die betreffenden Wellenlängen darstellt, indem man auf die Ordinate eines rechtwinkligen Koordinatensystems die Wellenlängen und auf die Abszisse die diesen entsprechenden Skalenteile des Spektroskops aufträgt und die Durchschnittspunkte verbindet; man erhält so eine Kurve, welche die Wellenlänge darstellt.

Die Spektren, die man für gewöhnlich im Laboratorium erzeugt, sind Flammenspektren. Viele Stoffe lassen sich in der Bunsenflamme nicht vergasen; wohl aber gelingt deren Verflüchtigung meist leicht im elektrischen Funken; derartig erzeugte Spektren nennt man Funkenspektren.

Geht weisses Licht durch gefärbte Lösungen, wie durch solche von Kaliumpermanganat, Blut oder Farbstoffe, so verschwinden infolge von Absorption gewisse Lichtarten im Spektrum; man erhält ein helles Spektrum, in welchem sich dunkle Bänder, sog. Absorptionsstreifen, vorfinden; man erhält ein Absorptionsspektrum. Diese Auslöschungen treten immer an den gleichen Stellen im Spektrum auf und sind daher für eine bestimmte Substanz charakteristisch. Von anorganischen Stoffen sind es die Uebermangansäure und die Salze der seltenen Erdmetalle Neodym, Praseodym und Erbium, deren wässrige Lösungen charakteristische Absorptionsspektren liefern. Für eine derartige Untersuchung bringt man die betreffende Lösung in einen geeigneten gläsernen Trog mit parallelen Seiten, stellt ihn vor den Spalt des Spektroskops und beleuchtet ihn mit einer einfachen leuchtenden Bunsenflamme. — Sehr geeignet für solche Unternehmungen sind die Taschenspektroskope mit gradsichtigen Prismensystemen.

Spektralbrenner. Ueber einen neuen, von E. H. Riesefeld konstruierten, äusserst praktischen Spektralbrenner vgl. die betreffenden Angaben der »Chemiker-Zeitung« 30, 704 (1906).

Bemerkungen zur Wellenlängenkurve.
(Vergl. die Tafel am Schluss.)

Die bei einer spektralanalytischen Untersuchung beobachteten Spektren, sowohl die Linien wie die Banden, kann man auf Koordinatenpapier, sog. Millimeterpapier, in der Weise einzeichnen, wie dies aus der Zeichnung der Wellenlängenkurve zu ersehen ist. In Horizontalreihen zeichnet man die Skala des Spektralapparates, mit dem man arbeitet, und auf diesen Horizontalreihen die Spektren der einzelnen Metalle ein und zwar jeweils an den Stellen, die den beobachteten Stellen auf der Skala des Spektralapparates entsprechen. Hierbei werden die Linien als solche scharf begrenzt eingetragen und die Banden mit schrägem Abfall nach der Seite der unscharfen Begrenzung. — Auch die Lichtstärken der

einzelnen Spektren lassen sich in der Zeichnung derart zum Ausdruck bringen, dass man die Linien umso höher zeichnet, je lichtstärker sie sind. Wenn man in solchen Spektralzeichnungen auch die Wellenlängen wiedergeben will, so trägt man auf dem Koordinatenpapier senkrecht zu den notierten Skalenteilen, die bekannten Wellenlängen (in μ s. oben) für diejenigen Spektrallinien auf, welche auf der Skala bereits eingetragen sind, und verbindet die so ermittelten Schnittpunkte des Systems graphisch zu einer Kurve. Hat man sich in dieser Weise für einen bestimmten Spektralapparat die Wellenlängenkurve konstruiert, so kann man aus den Skalenteilen ganz beliebiger Linien die zugehörigen Wellenlängen ablesen. Hierbei ist es aber erforderlich, dass zur Konstruktion der Kurve möglichst viele Spektrallinien von bekannter Wellenlänge benutzt werden.

[Faint, illegible text on the page]

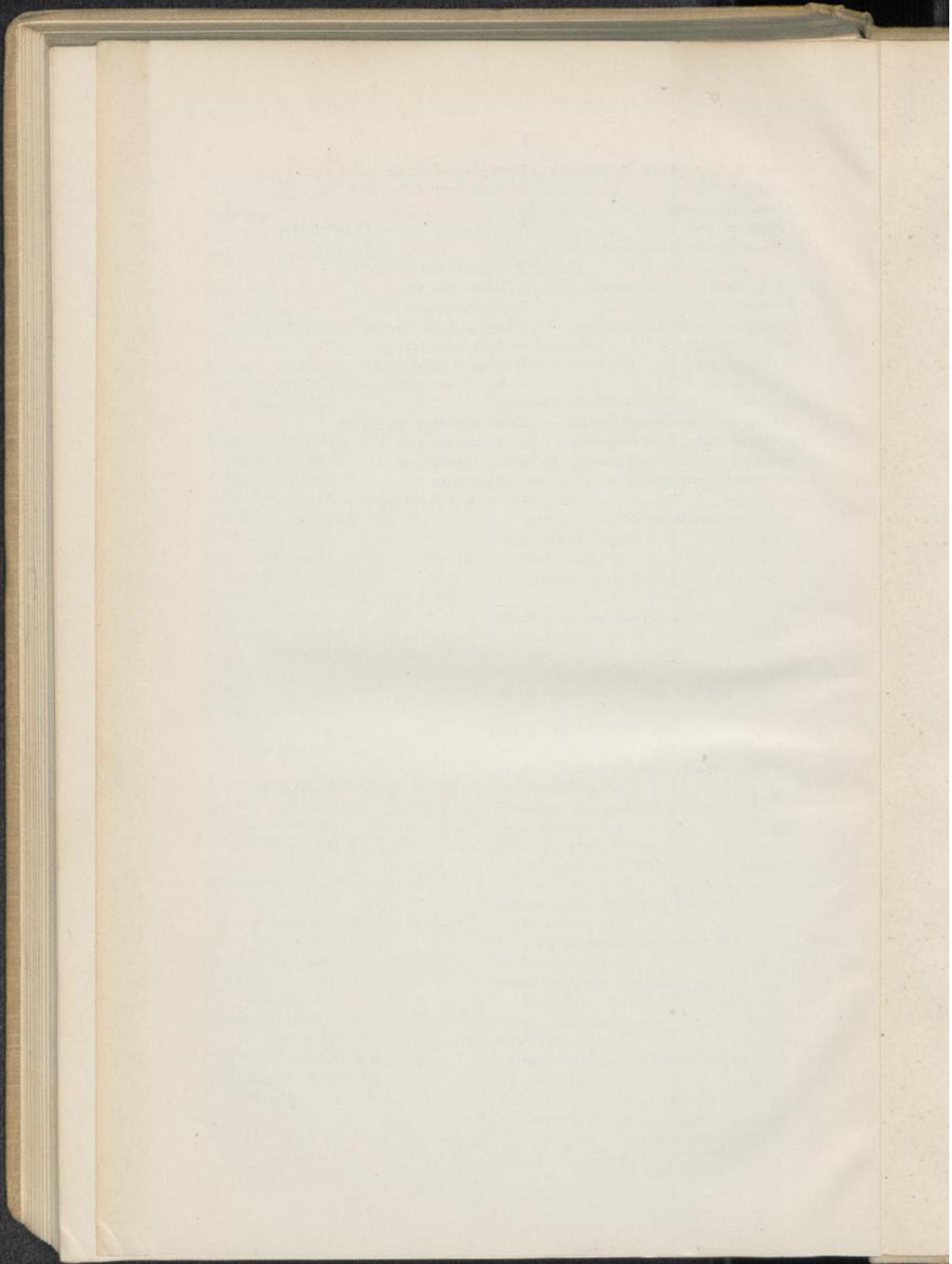
Alka
Alumi
— Re
Alumi
Amei
Amme
— Re
Antin
— R
— N
Arser
Arser
— R
Arser
— R
Auflö
I
Bary
— R
Benz
Besti
Besti
Bors
Bron
— R
Calci
— R
Carb
— R
Chlo
— R
Chlo
— R
A

Sachregister.

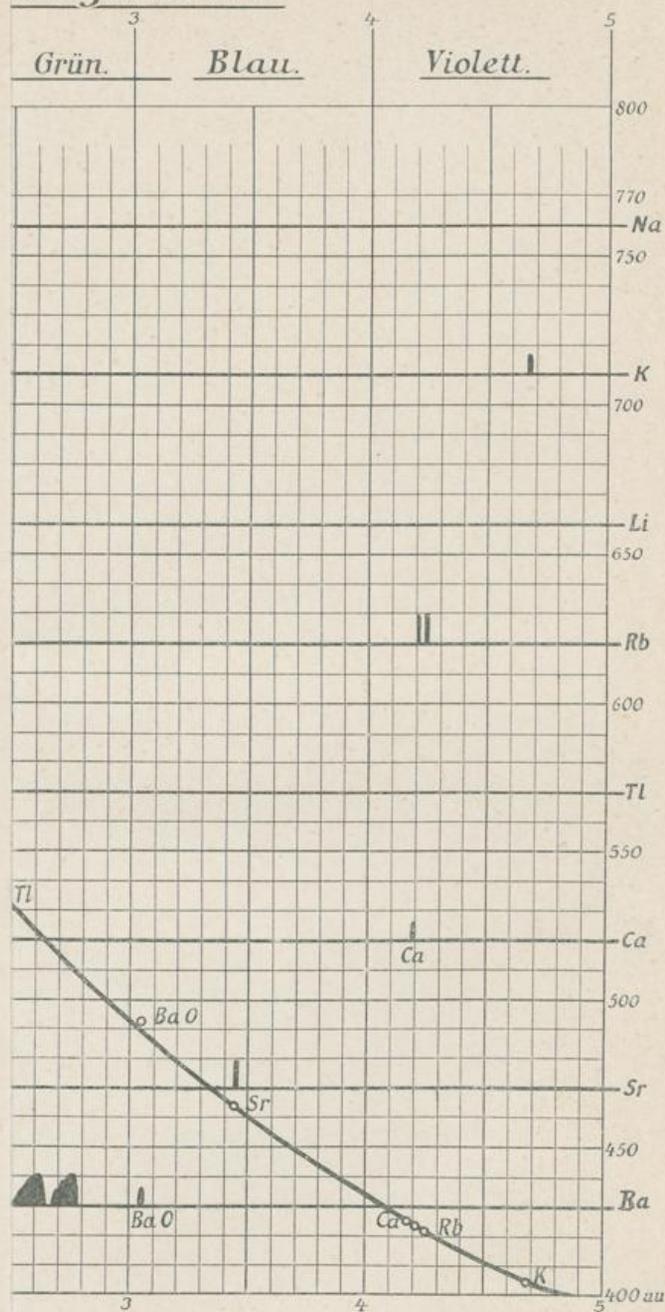
- »Alkalisalzlösung«, Herstellung 65.
Aluminium, Auffindung 48, 56.
— Reaktionen 117.
Aluminiumoxyd, Aufschliessung 26.
Ameisensäure, Reaktionen 175.
Ammonium, Auffindung 63.
— Reaktionen 145.
Antimon, Auffindung 41.
— Reaktionen 109.
— Nachweis im Apparat von Marsh III.
Arsen, Nachweis 103—109.
Arsenige Säure, Auffindung 69.
— Reaktionen 103.
Arsensäure, Auffindung 70.
— Reaktionen 105.
Auflösung und Aufschliessung der Analysesubstanz 16—30.
- Baryum, Auffindung 60.
— Reaktionen 137.
Benzoësäure, Reaktionen 182.
Bestimmung des Schmelzpunktes 187.
Bestimmung des Siedepunktes 189.
Borsäure, Auffindung 76.
Bromwasserstoff, Auffindung 71.
— Reaktionen 149.
- Calcium, Auffindung 59, 60.
— Reaktionen 139.
Carbolsäure, Auffindung 82.
— Reaktionen 183.
Chlorsäure, Auffindung 75.
— Reaktionen 152.
Chlorwasserstoff, Auffindung 72.
— Reaktionen 147.
- Autenrieth, Qualit. Analyse. 2. Aufl.
- Chrom, Auffindung 48, 56.
— Reaktionen 119.
Chrom Eisenstein, Aufschliessung 25.
Chromoxyd, Aufschliessung 24.
Chromsäure, Auffindung 69.
— Reaktionen 120.
Citronensäure, Auffindung 81.
— Reaktionen 181.
Cyanwasserstoff, Auffindung 79.
— Reaktionen 171.
- Dissoziation 203.
— elektrolytische 191.
- Eisen, Auffindung 47, 48, 56, 57.
— Reaktionen 122.
Elektrolyte, Lösung 191.
Elektrolytische Dissoziation 191.
Elektronen 202.
Essigsäure, Auffindung 80.
— Reaktionen 177.
- Ferricyanwasserstoff, Auffindung 79.
— Reaktionen 174.
Ferrocyanwasserstoff, Auffindung 79.
— Reaktionen 173.
Ferro- und Ferricyanide, unlösliche, Aufschliessung 25.
Flammenfärbungen 13.
Fluoride, unlösliche, Aufschliessung 24.
Fluorwasserstoff, Auffindung 74.
— Reaktionen 151.
- Gold, Auffindung 42.
— Reaktionen 114.

- Halogene in organischen Verbindungen,
Nachweis 185.
Heparprobe 10.
Hydrolyse 208.
Hydrolytische Spaltung 208.
- Ionen 194.
— komplexe 199.
Ionengleichungen 196.
- Jodsäure, Reaktionen 155.
Jodwasserstoff, Auffindung 71.
— Reaktionen 149.
- Kadmium, Auffindung 39.
— Reaktionen 102.
Kalium, Auffindung 61.
— Reaktionen 142.
Kieselsäure, Auffindung 76.
— Reaktionen 170.
Kobalt, Auffindung 53, 57.
— Reaktionen 135.
Kohlensäure, Auffindung 66.
— Reaktionen 169.
Kohlenstoff, freier, Nachweis 37.
— in organischen Verbindungen, Nachweis 184.
Kolloidale Lösungen 204.
Komplexe Ionen 199.
Kupfer, Auffindung 39.
— Reaktionen 99.
- Legierungen, Herstellung ihrer Lösung 28.
Lithium, Auffindung 62.
— Reaktionen 144.
Löthrohrproben auf der Kohle 8.
- Magnesium, Auffindung 61.
— Reaktionen 140.
Mangan, Auffindung 52, 56, 57.
— Reaktionen 128.
Metaphosphorsäure, Reaktionen 167.
Milchsäure, Auffindung 81.
— Reaktionen 178.
Mineralien, Vorproben und Herstellung der Lösung 15, 16.
Molekülverbindungen 210.
Molybdän, Auffindung 42.
— Reaktionen 116.
- Natrium, Auffindung 62.
— Reaktionen 144.
Nickel, Auffindung 53, 54, 57.
— Reaktionen 132.
Niederschläge, feinkörnige und grobkörnige 207.
— krystallinische und amorphe 207.
- Oxalsäure, Auffindung 80.
— Reaktionen 179.
Oxydationsmittel 213.
- Perlproben 11.
Phosphor in organischen Verbindungen, Nachweis 187.
— roter, Nachweis 27.
Phosphorsäure, Auffindung 70.
— Reaktionen 165.
— Entfernung in Niederschlägen 49.
Platin, Auffindung 42.
— Reaktionen 115.
Pyrophosphorsäure, Reaktionen 167.
- Quecksilber, Auffindung 34, 38.
— Reaktionen 95, 97.
- Reduktionsmittel 217.
Rhodanwasserstoff, Reaktionen 174.
- Salicylsäure, Auffindung 82.
— Reaktionen 182.
Salpetersäure, Auffindung 77—79.
— Reaktionen 161.
Salpetrige Säure, Auffindung 77.
— Reaktionen 164.
Schwefel, freier, Nachweis 27.
— in organischen Verbindungen, Nachweis 186.
Schwefelsäure, Auffindung 66.
— Reaktionen 156.
Schwefelwasserstoff, Auffindung 68.
— Reaktionen 159.
Schweflige Säure, Auffindung 67.
— Reaktionen 157.
Silber, Auffindung 34.
— Reaktionen 90.
Silberverbindungen, unlösliche, Aufschliessung 25.
Silikate, Aufschliessung 22—24.
Spektralanalyse 219.

- Stickstoff in organischen Verbindungen, Nachweis 184.
Strontium, Auffindung 59, 60.
— Reaktionen 139.
Sulfate, unlösliche, Aufschliessung 21.
- Thioschwefelsäure, Auffindung 68.
— Reaktionen 158.
Thiocyansäure, Reaktionen 174.
Titan, Auffindung 50.
— Reaktionen 127.
- »Übersichten«, Trennungen der Metalle nach dem Analysengang 84—89.
Unterchlorige Säure, Reaktionen 154.
Untersuchung auf Metalle (Kationen) 31.
— auf Säuren (Anionen) 64.
- Uran, Auffindung 50.
— Reaktionen 126.
- Verbindungen höherer Ordnung 210.
- Weinsäure, Auffindung 80.
— Reaktionen 180.
Wellenlängenkurve 228.
Wismuth, Auffindung 39.
— Reaktionen 101.
Wolfram, Auffindung 43.
— Reaktionen 116.
- Zink, Auffindung 53, 56, 57.
— Reaktionen 131.
Zinn, Auffindung 41.
— Reaktionen 111.
Zinnoxid, Aufschliessung 26.



Längenkurve.



Wellenlängenkurve.

