

ANLEITUNG
ZUR
CHEMISCHEN ANALYSE

NEBST EINEM ANHANG:
QUANTITATIVE ÜBUNGEN.

FÜR DEN
UNTERRICHT AN HÖHEREN LEHRANSTALTEN.

VON
DR. FR. RÜDORFF.

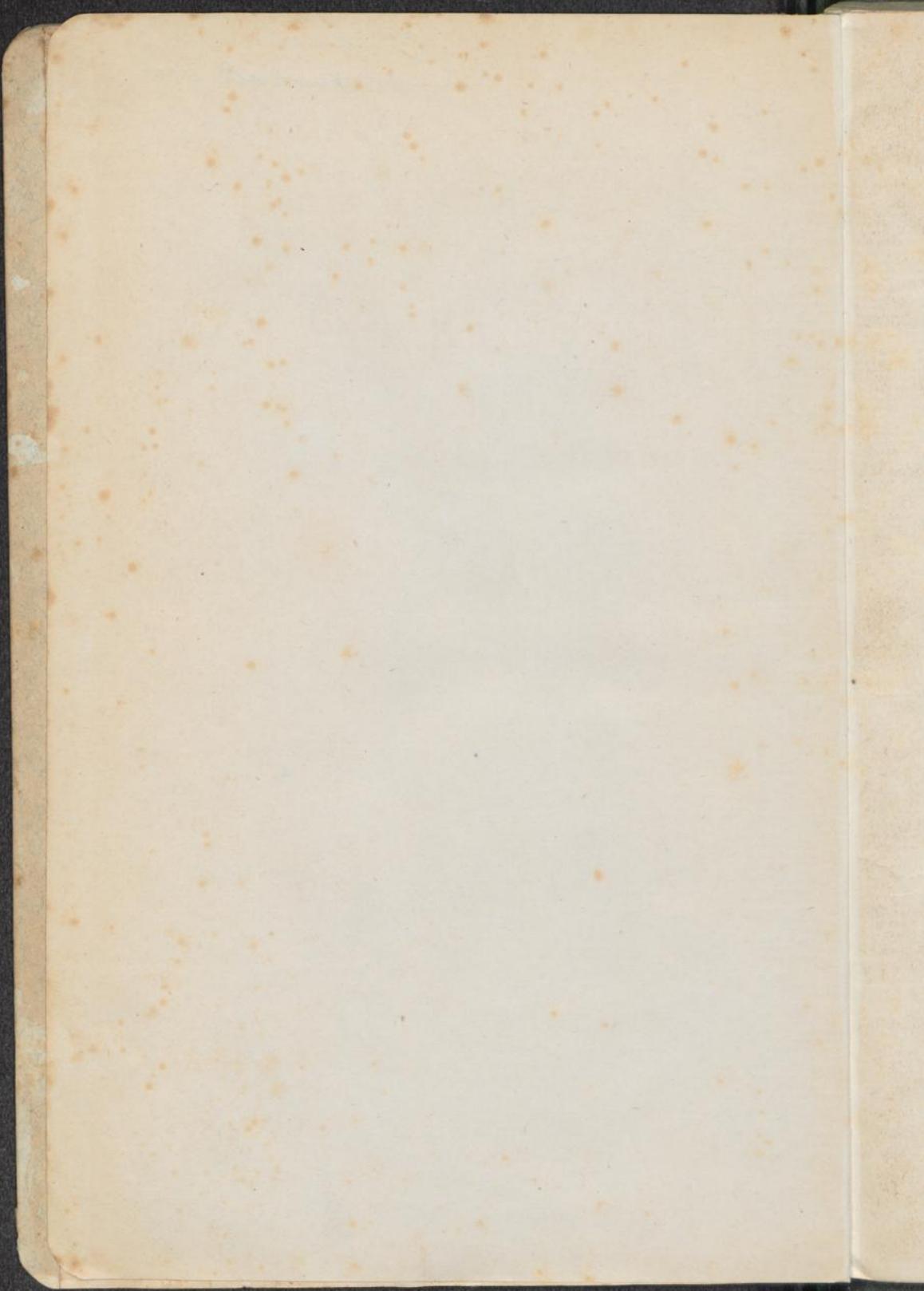
VIERZEHNTE, VERBESSERTE AUFLAGE.

1918
VERLAG VON H. W. MÜLLER.
BERLIN SW. 68, MÜNCHEN NW. 2.

Preis geb. M. 1,20.

DV 4537¹⁴

E. Schaefer 5711 b.
Finstennwall 210.



ANLEITUNG.
ZUR
CHEMISCHEN ANALYSE

NEBST EINEM ANHANG:
QUANTITATIVE ÜBUNGEN.

FÜR DEN
UNTERRICHT AN HÖHEREN LEHRANSTALTEN.

VON
DR. FR. RÜDORFF.

VIERZEHNTE, VERBESSERTE AUFLAGE.

1918
VERLAG VON H. W. MÜLLER.
BERLIN SW. 68, MÜNCHEN NW. 2.

UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
— Geol.-Minerol. Abt. —
DUSSELDORF
V4584

Dr. F. P. Datterer & Cie. (Arthur Sellier) Freising-München.

Vorwort.

In seiner Vorrede zur 1.—10. Auflage dieses Leitfadens sprach sich der inzwischen verstorbene Verfasser folgendermaßen über den Gebrauch desselben aus: „Die in das Laboratorium neu Eintretenden stellen zuerst die Reaktionen an, wie sie in den leichteren Übungsbeispielen des ersten Teils angegeben sind, wobei die Niederschläge usw. dem Lehrer vorzuzeigen und die chemischen Prozesse durch Formelgleichungen zu erläutern sind. Sind die Schüler mit einer Anzahl der behandelten Stoffe vertraut, so erhalten sie eine Anzahl (gegen 20) einfacher Verbindungen, in denen sie mit Hilfe der ersten und dritten Tabelle des zweiten Teils die Bestandteile zu bestimmen haben. In den folgenden Semestern werden die früher etwa überschlagenen Übungen des ersten Teils (z. B. Wismut, Zinn, Antimon, Arsenrioxyd, Kaliumdichromat, Baryumsulfat) nachgeholt und dann eine Reihe von Salzgemischen analysiert, von leichteren zu schwereren Aufgaben fortschreitend, wobei die zweite und dritte Tabelle des zweiten Teils zu benutzen sind. Daneben werden dann leichter darstellbare Präparate angefertigt, und die Analyse der Salzgemische dient vom 2. Semester an wesentlich dazu, die bei der Darstellung von Präparaten unvermeidlichen Zwischenpausen auszufüllen.“

Der unterzeichnete Herausgeber der 11. und 12. Auflage hat in dem 1. Teil wenig geändert; die neu hinzugekommenen Übungen XXX—XXXIII sollen zu selbständiger Beobachtung anleiten und zu zusammenfassender Wiederholung dienen. Im 2. Teil wurden mehrere Kürzungen vorgenommen und der so gewonnene Raum zu einem Anhang benutzt, der eine Reihe von quantitativen Übungen zur Auswahl stellt. Solche Arbeiten, die — mit Ausnahme der Maßanalysen — keineswegs den Charakter einer quantitativen Analyse tragen sollen, sind in hohem Grade geeignet, das Interesse der Schüler zu erregen, sie an genaues Arbeiten zu gewöhnen und ihnen Vertrauen auf die Richtigkeit der erhaltenen Resultate einzufußeln. Bei den meisten dieser Aufgaben ergibt sich die Fragestellung von selbst, bei vielen kann sie verschieden gestellt werden, und es soll darin wie in der methodischen Auswahl dem Lehrer kein Zwang auferlegt werden. — Die Veränderungen der 12. bis 14. Auflage sollen namentlich eine leichtere Übersicht und ein sicheres Arbeiten ermöglichen.

Berlin, Oktober 1917.

Dr. Arthur Krause,

Professor an der Luisenstädtischen Oberrealschule.

Inhaltsübersicht.

Erster Teil. Übungsbeispiele I—XXXIII:

	Seite		Seite		Seite
Kupfersulfat	5	Arsentrioxyd	17	Borax	23
Zink	7	Alaun	18	Kaliumjodid	24
Mangansulfat	8	Marmor	19	Cadmiumsulfat	24
Eisen	8	Strontianit	19	Nickelsulfat	25
Bleinitrat	10	Salmiak	20	Kobaltsulfat	25
Mennige	11	Salpeter	20	Eisenkies	26
Wismut	12	Braunstein	20	Baryumsulfat	26
Baryumchlorid	12	Magnesiumsulfat	21	Salzsäure	27
Quecksilber	13	Natriumphosphat	21	Salpetersäure	28
Zinn	15	Silber	22	Schwefelsäure	29
Antimon	16	Kaliumdichromat	22	Salze	29

Zweiter Teil. Anleitung zur qualitativen Untersuchung.

Allgemeines, Vorproben, Auflösung, Einteilung der Metalle	33
Tabelle I. Aufsuchung der Metalle bei einfachen Stoffen	36
Tabelle II. Aufsuchung der Metalle in Gemischen	41
Tabelle III. Aufsuchung der Säuren	47

Löslichkeitstabelle und die gebräuchlichen Reagentien 51

Anhang.

A. Quantitative Übungen.

Nr. 1—3. Bestimmung von Kristallwasser, Kohlendioxyd u. a. aus dem Glühverlust	53
„ 4—5. Bestimmung von gelösten Substanzen durch Eindampfen (bzw. Glühen)	54
„ 6. Reduktion von Oxyden durch Wasserstoff	54
„ 7—14. Fällung unlöslicher Chloride, Sulfate, Phosphate, Karbonate, Oxyde, Sulfide und Wägen der gewaschenen und getrockneten Niederschläge	54
„ 15—20. Ausmessung von Gasen	57

B. Maßanalyse.

„ 21—23. Normalsäuren und Normallaugen	59
„ 24. Anwendung des Kaliumpermanganats	60
„ 25—27. Jodometrie und Silberbestimmung	61

Erster Teil.

Übungsbeispiele zur chemischen Analyse.

I. Kupfersulfat (Kupfervitriol) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. *Chrysofall*

Man löse ein bohngroßes Stück des Salzes in einem zur Hälfte mit Wasser gefüllten Reagenzglase unter Erwärmen und nehme für jede Reaktion etwa $\frac{1}{10}$ dieser Lösung. Vor dem Zusetzen der Reagentien verdünne man jeden Teil mit der 5—6fachen Menge Wasser. Aus der blauen Lösung, welche sauer reagiert, d. h. blaues Lackmuspapier rötet, fällt:

†1.) Eisen oder Zink metallisches Kupfer. Man werfe in die mit einem Tropfen Salzsäure versetzte Lösung ein Stückchen Zink; es überzieht sich bald mit rotem, schwammigem Kupfer.

*2.) Schwefelwasserstoffwasser (das 6—8fache Volumen zur konz. Kupferlösung) braunschwarzes Cuprisulfid. — Denselben Niederschlag erhält man, wenn man Schwefelwasserstoffgas in die kalte verdünnte Lösung einleitet.

3. Schwefelammonium (4—5 Tropfen) dasselbe. —

Man vereinige die bei 2. und 3. erhaltenen Niederschläge, erwärme, lasse den Niederschlag sich zu Boden setzen, giesse die überstehende Flüssigkeit so viel als möglich behutsam ab (dekantieren) und teile die den Niederschlag enthaltende Flüssigkeit in zwei Teile.

a) Zu dem einen Teil füge man einige (6—8) Tropfen Salpetersäure und erwärme; das Sulfid löst sich unter Entwicklung roter Dämpfe und unter Hinterlassung von flockigem, schmutzig grau gefärbtem Schwefel, der in der Flüssigkeit schwimmt.

b) Zu dem anderen Teil gebe man etwas Salzsäure und koche; das Sulfid bleibt unverändert.

†4. Kalium- oder Natriumhydroxyd (10—20 Tropfen) blaues Hydroxid, das beim Kochen zu dunkelbraunem Oxyd wird.

¹⁾ Mit † sind die zu einer quantitativen Übung geeigneten Reaktionen bezeichnet, mit * die für jedes Metall charakteristischen Reaktionen.

*5. Ammoniak (2—3 Tropfen) blaugrünes, basisches Salz, das sich in mehr zugesetztem Ammoniak mit blauer Farbe löst. Es bildet sich Cupriammoniumsulfat, $\text{CuSO}_4, 4\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$. Sehr empfindliche Reaktion.

6. Ammoniumkarbonat (8—10 Tropfen) blaugrünes, basisches Kupferkarbonat, das sich im Überschuß des Fällungsmittels mit dunkelblauer Farbe löst.

7. Natriumkarbonat (8—10 Tropfen) blaugrünes, basisches Kupferkarbonat, das beim Kochen in das Oxyd übergeht.

*8. Kaliumeisencyanür (einige Tr.) rotbraunes Kupfereisencyanür. Man vergleiche die Empfindlichkeit dieser Reaktion mit der unter 5. angegebenen.

†*9. Baryumchlorid (einige Tr.) weißes Baryumsulfat, das in Säuren (4—5 Tr. Salz- oder Salpetersäure) unlöslich ist.

†α) Kristallwasser. Ein Körnchen des blauen Salzes erhitzt man in einem unten zugeschmolzenen Glasröhrchen. Es wird hellgrau, und das entweichende Kristallwasser verdichtet sich an der Wand des Röhrchens zu Tropfen.

β) Boraxperle. Man tauche das glühende Ende eines zum Ohr umgebogenen Platindrahtes in pulverisierten Borax und erhitzt das am Draht haftende Salz in einer Flamme. Der Borax bläht sich auf, indem sein Kristallwasser fortgeht, und schmilzt dann zu einer klaren Perle. Mit der Perle schmilzt man ein äußerst kleines Körnchen Kupfervitriol vor dem Lötrohr zusammen; nach dem Erkalten ist die Perle blau gefärbt.

γ) Reduktion. Ein Körnchen Kupfervitriol mische man mit der 4—8fachen Menge entwässerter Soda und schmelze das vorher etwas angefeuchtete Gemenge auf einem Stück Holzkohle mit der inneren Lötrohrflamme gut durch. Die Schmelze ist von Kupferflittern braun gefärbt und enthält Schwefelnatrium (Hepar). Bringt man diese mit einem Tropfen Wasser auf eine blanke Silbermünze, so entsteht ein brauner Fleck von Schwefelsilber.

δ) Metallisches Kupfer. Man erhitzt ein kleines Stück Kupfer vor dem Lötrohr auf Kohle. Es schmilzt und verbrennt oberflächlich zu schwarzem Oxyd. — Einige Kupferdrehspäne erwärme man mit 5 Tropfen Salpetersäure. Das Metall löst sich unter lebhafter Entwicklung rotbrauner Dämpfe; die blaue Lösung enthält Kupfernitrat. — Von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure werden die Drehspäne auch beim Erwärmen kaum angegriffen; bei Luftzutritt bildet die erstere nach einigen Tagen

eine grüne Lösung von Cupro- oder Cuprichlorid, die letztere eine blaue Lösung von Cuprisulfat. — Wie wirkt heiße konzentrierte Schwefelsäure?

II. Zink Zn^{II} .

†a) Auflösung. Man übergieße einige Stückchen Zink mit Salzsäure und erwärme mäßig, so daß nach dem Aufhören der Gasentwicklung (Gleichung!) noch etwas Zink ungelöst bleibt. Aus der nun neutralen, mit der 10fachen Menge Wasser zu verdünnenden Lösung von Zinkchlorid fällt:

1. Schwefelwasserstoff weißes Schwefelzink. Die Fällung ist unvollständig, weil die Reaktion umkehrbar ist; auf Zusatz von Salzsäure löst sich der Niederschlag. Setzt man zu einem andern Teil der Zinklösung einige (etwa 5) Tropfen Salzsäure und dann Schwefelwasserstoff, so entsteht der Niederschlag überhaupt nicht.

†*2. Schwefelammonium (4—6 Tropfen zu der vorher stark verdünnten Lösung) weißes Schwefelzink. Zu dem Niederschlage füge man, nachdem die überstehende Flüssigkeit abgossen, Salzsäure; er löst sich. Eine weißliche Trübung, die nicht verschwindet, rührt von ausgeschiedenem Schwefel her; sie ist besonders stark bei Anwendung von gelbem Schwefelammonium.

*3. Kalium- oder Natriumhydroxyd (einige Tropfen) weißes Zinkhydroxyd, das sich auf Zusatz von mehr Alkali wieder auflöst. Aus dieser Lösung fällt Schwefelwasserstoff Schwefelzink (vgl. XIII, 3).

4. Ammoniak (erst wenige Tropfen, dann mehr) verhält sich ebenso. Setzt man vorher Salmiak oder ein anderes Ammoniumsalz zu der Lösung, so entsteht durch Ammoniak kein Niederschlag. Derselbe bleibt deshalb auch aus, wenn die Lösung viel freie Säure enthielt.

5. Natriumkarbonat (6—8 Tropfen) weißes, basisches Zinkkarbonat. Die Kohlensäure entweicht teilweise, namentlich aus konzentrierter, vorher etwas erwärmter Lösung.

β) Man glühe ein kleines Stück Zink auf der Kohle vor dem Lötrohr. Das Zink verbrennt unter Bildung eines weißen Rauches, der sich zum Teil auf der Kohle absetzt; die Kohle beschlägt. Dieser Beschlag ist in der Hitze gelb, nach dem Erkalten aber weiß.

*γ) Glüht man Zinksalze mit der 6fachen Menge Soda auf Kohle vor dem Lötrohr, so geben sie denselben Beschlag, aber kein Metallkorn.

III. Mangansulfat $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Man löse eine Messerspitze voll des Salzes in einem zur Hälfte mit Wasser gefüllten Reagenzglase unter Erwärmen. Aus der mit noch mehr Wasser verdünnten Lösung fällt:

1. Schwefelwasserstoff nichts.

*2. Schwefelammonium fleischfarbenes Schwefelmangan, das nach kurzer Zeit an der Luft dunkelbraun wird. Es ist leicht löslich in verdünnten Säuren (Trübung, vgl. II, 2).

*3. Kalium- oder Natriumhydroxyd (5—6 Tr.) weißes Manganhydroxyd, das bei Luftzutritt braun wird.

4. Ammoniak denselben Niederschlag. Die Fällung ist unvollständig und unterbleibt ganz bei Anwesenheit von genügend viel Ammoniumsalzen (vgl. II, 4).

5. Natriumkarbonat (5—6 Tr.) weißes Manganokarbonat.

*6. Baryumchlorid fällt — (vgl. I, 9).

a) Reduktion. Wird eine Probe des Salzes mit der 6fachen Menge Soda auf Kohle vor dem Lötrohr zusammengeschmolzen, so schwärzt die Schmelze feuchtes Silber (vgl. I, γ).

* *β*) Oxydation. Man schmelze eine kleine Menge Soda und Salpeter auf dem Platinblech zusammen, bringe auf die erkaltete farblose Schmelze eine äußerst geringe Menge des Mangansalzes und glühe wiederum. Die Schmelze wird sofort grün, indem sich Kaliummanganat bildet. Hat man zuviel von der Manganverbindung angewandt, so erscheint die Schmelze schwarz.

γ) Die Boraxperle wird durch das Salz violett gefärbt.

IV. Eisen Fe^{II} u. Fe^{III} .

†*a*) Auflösung. Man erwärme einige kleine eiserne Nägel oder etwas dünnen Eisendraht mit Salzsäure so lange, bis die Gasentwicklung vollständig aufgehört hat, gieße die Lösung von dem noch ungelösten Eisen und einigen wenigen schwarzen Flocken (Kohlenstoff) ab und teile sie in 2 Teile. Der eine Teil wird mit der 10fachen Menge Wasser verdünnt. Es fällt aus dieser Lösung von Eisenchlorür oder

Ferrochlorid FeCl_2 :

1. Schwefelwasserstoff nichts.

*2. Schwefelammonium (3—5 Tr.) schwarzen Ferrosulfid, leicht löslich in verdünnten Säuren (Trübung, vgl. II, 2).

3. Kalium- oder Natriumhydroxyd grünliches Ferro-

hydroxyd, das im obern Teil des Reagenzglases, woselbst die Luft zutreten kann, schmutzig grün, dann schwarz und schließlich zu braunem Ferrihydroxyd wird.

4. Ammoniak denselben Niederschlag (vgl. III, 4).

5. Natriumkarbonat (einige Tropfen) fällt weißes Ferrokarbonat, das an der Luft schmutzig grün und schließlich braun (Ferrihydroxyd) wird.

6. Kaliumeisencyanür (einige Tropfen) einen hellblauen Niederschlag $K_2Fe(FeCy_6)$, der bei Luftzutritt dunkelblau wird.

*7. Kaliumeisencyanid (einige Tropfen) einen dunkelblauen Niederschlag $Fe_3(FeCy_6)_2$ (Turnbulls Blau).

β) Das Eisen verbrennt vor dem Lötrohr zu schwarzem Oxyduloxyd. Dieses oder eine andere Eisenverbindung färbt die Boraxperle in der Reduktionsflamme grünlich, in der Oxydationsflamme gelb bis braun; beim Erkalten wird die Färbung blasser.

γ) Oxydation des Ferrochlorids. Zu dem andern Teil der nach α hergestellten Chlorürlösung setze man Salzsäure und unter Erwärmen tropfenweise so viel Salpetersäure, bis die anfänglich entstehende dunkelbraune Lösung (NO in $FeCl_3$) bleibend die hellere, gelbrote Färbung des Ferrichlorids zeigt (Gleichung I).

Ein Tropfen dieser Flüssigkeit, mit Wasser verdünnt, muß dann auf Zusatz von Kaliumhydroxyd einen rotbraunen Niederschlag geben; eine grünliche oder schwarze Fällung würde beweisen, daß noch unverändertes Ferrochlorid vorhanden ist, und daß das Erwärmen mit Salpetersäure fortgesetzt werden muß. Man hüte sich aber, mehr Salpetersäure zuzusetzen, als unbedingt nötig ist; einen Überschuß der Säuren kann man durch tropfenweise zugesetztes Ammoniak abstumpfen, es darf aber durch das Ammoniak kein beim Umschütteln bleibender Niederschlag entstehen. — Die Oxydation des Ferrochlorids kann auch bewirkt werden durch Chlorwasser, durch Salzsäure und Chlorkalk, durch Salzsäure und chlorsaures Kalium, durch Salzsäure und Wasserstoffsuroxyd u. a.

Es fällt aus der Lösung von Eisenchlorid oder
Ferrichlorid $FeCl_3$:

*8. Schwefelwasserstoff hellgelben oder weißen Schwefel unter Reduktion des Ferrichlorids zu hellgrünem Ferrochlorid.

9. Schwefelammonium (4—6 Tropfen) schwarzes Ferrosulfid gemengt mit Schwefel nach vorhergehender Reduktion des Chlorids zu Chlorür.

Ist die Lösung äußerst stark verdünnt, so wird sie durch Schwefelammonium nur dunkelgrün gefärbt. Enthält die Lösung viel freie Säure, so verschwindet der schwarze Niederschlag beim Umschütteln (Trübung); dann ist mehr Schwefelammonium zuzusetzen.

*10. Kalium- oder Natriumhydroxyd gelbbraunes Ferrihydroxyd, das im Überschuß des Fällungsmittels unlöslich ist.

11. Ammoniak denselben Niederschlag.
 12. Natrium- oder Ammoniumkarbonat ebenso, Kohlendioxyd entweicht.
 - *13. Kaliumeisencyanür fällt Berlinerblau $\text{Fe}_4(\text{FeCy}_6)_3$.
 14. Kaliumeisencyanid färbt die Flüssigkeit nur dunkler, ohne einen Niederschlag zu bewirken.
 - *15. Kaliumsulfocyanat (4—5 Tr.) färbt die Lösung, die etwas freie Salzsäure enthalten muß, blutrot. (Vgl. die Empfindlichkeit der Reaktionen 13 und 15.)
 16. Gerbsäure oder Galläpfeltinktur (10—12 Tr.) fällt schwarzes Ferritannat (Tinte).
 17. Natriumacetat gibt mit Ferrichlorid eine braunrote Lösung, aus der beim Kochen alles Eisen als Hydroxyd ausfällt.
- d) Reduktion des Ferrichlorids. Außer Schwefelwasserstoff (8) benutze noch Schwefeldioxyd, Zinkstaub, Eisenpulver, Zinnchlorür.

V. Bleinitrat $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Man löse eine Messerspitze voll des Salzes in einem Reagenzglas unter Erwärmen. Aus der mit mehr Wasser verdünnten Lösung fällt:

- †*1. Schwefelwasserstoff schließlich schwarzes Bleisulfid.
- †2. Schwefelammonium (3—4 Tr.) denselben Niederschlag. — Man vereinige die bei 1. und 2. erhaltenen Niederschläge, erwärme und dekantiere (vgl. I, 3). Der in zwei Teile geteilte Niederschlag wird
 - a) von einigen Tropfen Salpetersäure beim Erwärmen unter Ausscheidung von Schwefel gelöst,
 - b) von sehr verdünnter Salzsäure nicht, wohl aber von mäßig konzentrierter unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff gelöst (umkehrbare Reaktion).
3. Kalium- oder Natriumhydroxyd weißes Bleihydroxyd, das sich beim Erwärmen mit mehr Alkali löst.
4. Natriumkarbonat weißes, basisches Bleikarbonat.
- †*5. Schwefelsäure (verdünnte) oder Lösungen von Sulfaten weißes Bleisulfat, das sich auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure oder Salpetersäure nicht löst.

Bleisulfat ist in Lösungen von Ammoniumsalzen und in konz. Schwefelsäure etwas löslich, in Wasser fast und in 1%iger Schwefelsäure oder in 30%igem Alkohol ganz unlöslich. Von Kaliumhydroxyd wird es beim Erwärmen gelöst, wodurch es sich vom Baryumsulfat unterscheidet.

*6. Salzsäure oder Chlormetalle weißes Chlorblei, das auf Zusatz von Ammoniak sein Aussehen nicht verändert, da es in unlösliches weißes basisches Bleichlorid verwandelt wird (vgl. IX, 5 und XXI, 4). Erhitzt man das Chlorblei mit vielem Wasser, so löst es sich, scheidet sich aber beim Erkalten zum größten Teil in glänzenden Nadeln wieder aus.

7. Kaliumjodid (8—10 Tropfen) fällt gelbes Bleijodid. Man füge noch etwas Wasser hinzu, erhitze bis zum Sieden und gieße von dem ungelösten Jodid ab. Aus der heißen Lösung scheiden sich beim langsamen Erkalten goldglänzende Schuppen von Jodblei aus.

†8. Kaliumdichromat (einige Tropfen) gelbes Bleichromat, das in Kaliumhydroxyd löslich, in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist.

†9. Füllt man ein Probierringglas mit der verdünnten Lösung und hängt ein Stückchen Zink in dieselbe, so scheidet sich das Blei in Form glänzender Blätter aus (Bleibaum).

*10. Kupferdrehspäne (wenig) und 2—3 ccm konz. Schwefelsäure entwickeln beim Erwärmen mit einigen Tropfen der Bleilösung rote Dämpfe, die man an der Farbe und durch den Geruch als Stickstoffdioxyd erkennt. (Der Niederschlag, der auf Zusatz von Schwefelsäure entsteht, ist nicht hinderlich.)

*11. Zu einem Tropfen der Bleilösung in einem engen Reagenzglas gieße man 2—3 ccm konz. Schwefelsäure und lasse auf die erkaltete Mischung vorsichtig eine Lösung von Eisenvitriol heraufließen. An der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten bildet sich eine braune Schicht (Lösung von NO in überschüssigem Ferrosalz, vgl. IV, γ), die beim Umschütteln unter Entwicklung von NO verschwindet.

α) Wie verhält sich das Salz beim Glühen im Röhrchen?

* β) Wird ein wenig des Salzes mit Soda gemengt auf Kohle vor dem Lötrohr geglüht (Vorsicht!), so entstehen ein gelber Beschlag und dehnbare Metallkörner.

γ) Blei löst sich in warmer Salpetersäure (†) unter Entwicklung roter Dämpfe. Von Salzsäure und Schwefelsäure wird es kaum angegriffen. Vor dem Lötrohr schmilzt es sehr leicht und bildet einen gelben Beschlag von Oxyd.

VI. Mennige Pb_3O_4 .

Man erwärme eine kleine Menge des roten Pulvers mit Wasser. Dasselbe bleibt unverändert, löst sich nicht.

* α) Erwärmt man etwas Mennige mit Salzsäure (10—15 Tr.), so wird

sie unter Entwicklung von Chlor zu weißem Chlorblei, das sich in vielem warmen Wasser löst.

† β) Übergießt man etwas Mennige mit Wasser und fügt einige Tropfen Salpetersäure zu, so bildet sich, besonders beim Erwärmen, braunes Bleisuperoxyd, das sich rasch zu Boden setzt. Die überstehende Flüssigkeit enthält Bleinitrat und zeigt alle Reaktionen auf Blei (vgl. V).

γ) Glüht man Mennige in einem Reagenzglas, so wird sie zu gelbem Bleioxyd unter Abgabe von Sauerstoff (Probe!).

δ) Vor dem Lötrohr auf der Kohle geglüht, wird die Mennige zu Bleikügelchen reduziert.

VII. Wismut Bi^{III} .

α) Eine kleine Messerspitze voll des pulverisierten Metalles wird mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure erhitzt und mit dem Zusatz von Salpetersäure in kleinen Portionen und dem Erhitzen so lange fortgefahren, bis fast alles Metall gelöst ist. Aus dieser Lösung, die durch Wasser nicht verdünnt werden darf, fällt:

1. Wasser (man füge etwa 1 ccm der Wismutlösung zu einem Reagenzglas voll Wasser) weißes basisches Wismutnitrat $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ (Hydrolyse).

Enthält die Lösung zu viel Salpetersäure, so entsteht der Niederschlag selbst auf Zusatz einer sehr großen Menge Wasser nicht. In diesem Falle wird aber oft noch ein Niederschlag erhalten auf Zusatz einiger Tropfen konz. Kochsalz- oder Salmiaklösung, da dann das viel schwerer lösliche Wismutoxychlorid BiOCl gefällt wird. Im Überschuss der Säuren sind beide Niederschläge löslich, können aber durch vermehrten Wasserzusatzen wieder ausgefällt werden (umkehrbare Reaktionen).

*2. Schwefelwasserstoff dunkelbraunes Schwefelwismut.

3. Schwefelammonium (5—6 Tropfen) dasselbe Sulfid, das von mehr Schwefelammonium nicht gelöst wird.

4. Natriumkarbonat weißes basisches Wismutkarbonat; Natriumhydroxyd (ebenso Kalilauge und Ammoniak) weißes Wismuthydroxyd.

5. Kaliumdichromat (5—6 Tr.) gelbes Wismutyldichromat $(\text{BiO})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, das sich in Salpetersäure, aber nicht in Kaliumhydroxyd auflöst.

β) Wismut schmilzt sehr leicht; seine Verbindungen mit Soda auf Kohle geglüht geben gelben Beschlag und sprödes Metallkorn (vgl. V, β).

VIII. Baryumchlorid $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Eine Messerspitze voll des Salzes wird in einem Reagenzglas unter Erwärmen gelöst. Man teile die Lösung in etwa 10 Teile und verdünne jeden Teil mit dem 3fachen Vol. Wasser. Aus der neutralen Lösung fällt:

*1. Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und Ammoniak nichts.

†*2. Ammoniumkarbonat (ebenso Natrium- oder Kaliumkarbonat) weißes Baryumkarbonat.

†*3. Schwefelsäure (verd. 3—4 Tropfen) oder schwefelsaure Salze aus der stark verdünnten Lösung Baryumsulfat, das sich weder in Salzsäure noch in Salpetersäure löst.

*4. Gipslösung gibt sofort eine Trübung von Baryumsulfat.

5. Sekundäres Natriumphosphat Baryumphosphat (beim Erwärmen BaHPO_4), das in Salz- oder Salpetersäure löslich ist.

6. Ammoniumoxalat (einige Tr.) weißes Baryumoxalat.

*7. Kaliumchromat oder mit Ammoniak übersättigtes Kaliumdichromat gelbes Baryumchromat; der Niederschlag löst sich auf Zusatz einiger Tropfen Salpeter- oder Salzsäure.

†*8. Silbernitrat (5—6 Tr.) weißes, käsiges Chlorsilber. Dasselbe ballt sich beim Schütteln zusammen, ist unlöslich in Salpetersäure, leicht löslich in Ammoniak.

† α) Im Glasröhrchen erhitzt verliert das Salz Wasser.

† β) Auf der Kohle vor dem Lötrohr schmilzt es und reagiert dann alkalisch: die Schmelze wird auf rotes Lackmuspapier gelegt und mit 1 Tropfen Wasser befeuchtet.

† γ) Bringt man an einem Platindraht etwas Baryumchlorid in die Flamme eines Bunsenbrenners oder einer Spirituslampe, so wird diese grünlich gefärbt.

IX. Quecksilber $\text{Hg}^{\text{I u. II}}$.

α) Man übergieße etwas Quecksilber mit Salpetersäure (1,2), die mit dem halben Volumen Wasser verdünnt ist, und erwärme mäßig, oder besser, lasse einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, damit die über dem noch ungelösten Quecksilber stehende Lösung nur Merkuronitrat enthält.

Es fällt aus der verdünnten Lösung von

Merkuronitrat HgNO_3 :

*1. Kupfer metallisches Quecksilber. Man tauche ein Stückchen Kupferblech oder ein Kupferdrehspänchen in die stark verdünnte Lösung; es wird weiß (es amalgamiert sich), soweit es eintaucht. Beim Erhitzen des aus der Flüssigkeit genommenen Kupfers in einer Flamme verflüchtet sich das Quecksilber, und die rote Farbe des Kupfers wird wieder hergestellt.

*2. Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium

in der Kälte schwarzes Merkursulfid Hg_2S , das sehr leicht in ein Gemenge von Quecksilber und schwarzem Merkursulfid zerfällt.

3. Natriumhydroxyd schwarzes Merkurioxyd, das ebenfalls leicht in Quecksilber und Merkurioxyd zerfällt.

4. Ammoniak (3—4 Tropfen) schwarzes Merkurioammoniumnitrat $\text{NH}_2\text{Hg}_2(\text{NO}_3)$.

*5. Salzsäure oder Chloride weißes Merkurchlorid (Kalomel), das durch Ammoniak in schwarzes unlösliches Merkurioammoniumchlorid $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}$ übergeführt wird (vgl. XXI, 4 und V, 6).

6. Kaliumjodid (einige Tropfen) grünelbes Merkurjodid.

β) Das beim Auflösen nach α ungelöst gebliebene Quecksilber oder ein Teil des Merkuronitrats wird mit konz. Salpetersäure (1,4) erwärmt, und mit Zusatz kleiner Mengen Salpetersäure und Kochen so lange fortgefahren, bis ein Tropfen der Lösung, mit Wasser stark verdünnt, auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure sich nicht mehr trübt.¹⁾ Nach dem Verdünnen mit Wasser fällt aus dieser Lösung von

Mercurinitrat $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$:

*7. Kupfer metallisches Quecksilber, wie oben (1).

†*8. Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium in geringer Menge zuerst weiße, gelbe und braune Verbindungen des Quecksilbersalzes mit wachsenden Mengen von Merkursulfid; bei fernem Zusatz von Schwefelwasserstoff entsteht schwarzes Sulfid, das in warmer Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) unlöslich ist.

*9. Kalium- oder Natriumhydroxyd gelbes Quecksilberoxyd; aus stark saurer Lösung ist die Fällung unvollständig, oder sie unterbleibt ganz.

10. Ammoniak (einige Tropfen) weißes Merkuriammoniumnitrat $\text{NH}_2\text{Hg}(\text{NO}_3)+\text{HgO}$. Bei Gegenwart einer großen Menge von Ammonsalzen entsteht der Niederschlag entweder nicht, oder er löst sich in überschüssigem Ammoniak auf.

11. Natriumkarbonat braungelbes, basisches Merkurikarbonat.

12. Salzsäure (2—3 Tropfen) für sich nichts, aber bei Zusatz eines Reduktionsmittels (SnCl_2) weißes Merkurchlorid.

13. Kaliumjodid (tropfenweise zuzusetzen) scharlachrotes Jodid, im Überschuß von Kaliumjodid löslich.

* γ) Werden Quecksilberverbindungen mit wasserfreier Soda

¹⁾ Es empfiehlt sich, diese Operation für alle Übenden gemeinsam unter dem Abzug vorzunehmen.

im Glasröhrchen erhitzt, so setzt sich an der Wand desselben ein glänzender Spiegel von Quecksilbertröpfchen ab.

d) Quecksilber wird von Salzsäure nicht angegriffen; Königswasser (1 Vol. HNO_3 1,2 und 3 Vol. HCl 1,12) gibt Merkurichlorid (†); konz. Schwefelsäure bildet beim Erwärmen schwer lösliches weißes Merkuro- und Merkurisulfat unter Entwicklung von — (?).

X. Zinn Sn^{II} u. IV .

a) Man erhitze Zinndrehspäne längere Zeit mit Salzsäure, bis die Entwicklung von Wasserstoff aufgehört hat, obgleich noch ungelöstes Zinn vorhanden ist. Die Lösung enthält:

Zinnchlorür (Stannochlorid) SnCl_2 .

Aus derselben fällt:

*1. Schwefelwasserstoff dunkelbraunes Stannosulfid. Die den Niederschlag enthaltende Flüssigkeit wird längere Zeit erwärmt, dann einige Minuten lang stehen gelassen, bis sich der Niederschlag zu Boden gesenkt hat. Die überstehende Flüssigkeit wird so viel als möglich abgegossen und der Niederschlag mit 20—30 Tropfen gelbem Schwefelammonium erwärmt (nicht gekocht). Das Schwefelzinn löst sich, indem das Stannosulfid zu Stannisulfid wird, das sich mit überschüssigem Schwefelammonium zu Ammoniumsulfostannat Am_2SnS_3 verbindet. Auf Zusatz von Salzsäure zu der mit vielem Wasser verdünnten Flüssigkeit wird Stannisulfid als gelber Niederschlag ausgeschieden.

*2. Schwefelammonium denselben Niederschlag, der in mehr zugesetztem gelbem Schwefelammonium löslich ist.

3. Kalium- oder Natriumhydroxyd oder Ammoniak weißes Hydroxydul, das im Überschuß der ersteren, nicht aber des Ammoniaks löslich ist.

4. Natriumkarbonat Hydroxydul; Kohlendioxyd entweicht.

5. Quecksilberchlorid (2—3 Tropfen), je nach der Menge des angewandten Quecksilbersalzes, entweder weißes Merkurichlorid oder graues metallisches Quecksilber. — Zinnchlorür ist ein starkes Reduktionsmittel. Untersuche die Einwirkung seiner salzsäurehaltigen Lösung auf Lösungen von Jod, Ferrichlorid, Kaliumdichromat und Kaliumpermanganat.

†β) Einen anderen Teil des Zinns erwärme man mit Salpetersäure; es bildet sich ein weißes Pulver (Metazinnsäure H_2SnO_3),

das sich schwierig in Salzsäure, leicht in Schwefelammonium löst und beim Glühen SnO_2 hinterläßt.

γ) Einen dritten Teil des Zinns löse man vollständig durch Erhitzen mit möglichst wenig Königswasser. Die Lösung enthält dann:

Zinnchlorid (Stannichlorid) SnCl_4 .

Aus derselben fällt, nachdem sie mit Wasser verdünnt ist:

*6. Schwefelwasserstoff gelbes Stannisulfid, löslich in Schwefelammonium unter Bildung von Am_2SnS_3 . Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure zu der stark verdünnten Lösung fällt wieder Stannisulfid (vgl. X, 1); nach dem Dekantieren ist das Stannisulfid in konz. Salzsäure beim Erwärmen löslich.

*7. Schwefelammonium (3—4 Tropfen zu der stark verdünnten Lösung) denselben Niederschlag.

8. Natriumhydroxyd weißes Hydroxyd, löslich in mehr NaOH unter Bildung von Natriumstannat Na_2SnO_3 .

Vor dem Lötrohr auf Kohle ist Zinn leicht schmelzbar und verbrennt zu weißem Oxyd ohne Beschlag.

XI. Antimon Sb^{III} u. V .

α) Man erwärme eine kleine Menge Antimonpulver: 1) mit Salzsäure — es bleibt unverändert, 2) mit Salpetersäure — es bildet sich ein weißes Pulver (je nach der Stärke der Säure Trioxyd oder Antimonsäure H_3SbO_4), das sich in Salzsäure und Schwefelammonium löst.

β) Man erwärme eine Federmesserspitze voll Antimonpulver mit etwas Königswasser und füge nach und nach soviel davon zu und erwärme, bis fast alles Metall gelöst ist. Aus der so erhaltenen Antimontrichloridlösung, die durch Wasser nicht verdünnt werden darf (Hydrolyse!), fällt:

*1. Wasser (das 8—10 fache Vol.) weißes Antimonoxychlorid SbOCl , das in mehr Salzsäure löslich ist und aus dieser Lösung durch erneuten Wasserzusatz wieder gefällt werden kann.

Der Niederschlag löst sich in Weinsäure, entsteht deshalb nicht, wenn man zur Lösung vorher Weinsäure setzt (Unterschied von Wismut).

*2. Schwefelwasserstoff fällt orangefarbenes Antimontrisulfid, das sich in farblosem Schwefelammonium löst (vgl. X, 1). Aus dieser mit Wasser stark verdünnten Lösung des Ammoniumsulfantimonits Am_3SbS_3 fällt Salzsäure wieder Antimontrisulfid.

Dieses ist in konz. Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff löslich; beim Verdünnen mit Wasser entsteht wieder das orangefarbene

Königswasser 2 Vol HCl u. 1 Vol HNO_3

Sulfid oder, falls der Schwefelwasserstoff vorher durch Kochen entfernt worden war, weißes Antimonoxychlorid.

3. Schwefelammonium denselben Niederschlag; in gelbem Schwefelammonium löst er sich unter Aufnahme von Schwefel zu Sulfantimonat Am_3SbS_4 ; Salzsäure fällt aus dieser Lösung rotes Antimonpentasulfid.

4. Kaliumhydroxyd weißes Antimonhydroxyd (antimonige Säure), in mehr Alkali löslich.

5. Ammoniak Antimonhydroxyd, in mehr Ammoniak nicht löslich; Weinsäure verhält sich bei 4 und 5 wie bei 1.

6. Zink fällt aus dem Trichlorid oder aus den mit Weinsäure erhaltenen Lösungen (1, 4, 5) schwarzes metallisches Antimon, das in Salzsäure unlöslich ist.

γ) Auf Kohle vor dem Lötrohr schmilzt das Metall leicht und verbrennt unter starker Rauchentwicklung zu Antimontrioxyd: leicht flüchtiger weißer Beschlag auf der Kohle und glänzende Kriställchen auf der erkaltenden Metallkugel. Wirft man das lebhaft glühende Antimon auf einen Bogen Papier, so zerstäubt es in viele Kügelchen.

XII. Arsenitrioxyd As_2O_3 .

Man erwärme eine Federmesserspitze voll des feingepulverten Trioxyds in einem Probierring mit Wasser einige Minuten. Die dadurch entstehende Lösung rötet blaues Lackmuspapier kaum und wird durch:

*1. Schwefelwasserstoff gelbgefärbt (colloidales As_2S_3); auf Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure fällt gelbes Arsenitrisulfid, das sich in Schwefelammonium leicht löst (als Am_3AsS_3). Aus dieser mit Wasser verdünnten Lösung fällt beim Übersättigen mit Salzsäure wieder gelbes Trisulfid, das sich von den Sulfiden des Zinns und Antimons dadurch unterscheidet, daß es in konz. warmer Salzsäure fast unlöslich, in Ammoniumkarbonat leicht löslich ist.

*2. Schwefelammonium (2—4 Tropfen) fällt nichts; erst auf Zusatz von Salzsäure fällt gelbes Arsenitrisulfid.

3. Silbernitrat (2—3 Tropfen) fällt nichts; auf Zusatz eines Tropfens Ammoniak fällt gelbes Silberarsenit Ag_3AsO_3 , das sich in Salpetersäure und in Ammoniak leicht löst.

4. Kupfersulfat (2—3 Tropfen) fällt nichts; auf Zusatz eines Tropfens Ammoniak fällt grünes Kupferarsenit CuHAsO_3 (Scheelesches Grün), das sich in mehr Ammoniak (auch in Natronlauge) mit blauer Farbe löst.

* α) Ein Körnchen Arsentrioxyd, in einem unten zugeschmolzenen Glasröhrchen erhitzt, gibt leicht ein Sublimat von glänzenden Kriställchen. Bringt man 2—3 cm oberhalb des Arsentrioxyds ein Stückchen Holzkohle in dem Röhrchen zum Glühen und läßt dann den Dampf des Arsentrioxyds durch die Kohle hindurchstreichen, so erhält man einen dunklen Arsenspiegel.

* β) Auf der Kohle vor dem Lötrohr wird Arsentrioxyd ebenfalls zu Arsen reduziert; dieses sublimiert und verbrennt an der Luft unter Bildung eines weißen Rauches (As_2O_3) und unter Verbreitung eines charakteristischen knoblauchartigen Geruches.

γ) Metallisches Arsen und Arsentrioxyd werden von starker Salpetersäure (rote Dämpfe!) zu der leicht löslichen Arsensäure H_3AsO_4 oxydiert.

δ) Natriumarsenit (ein Tropfen Sodalösung zu der wäßrigen Lösung des Arsentrioxyds) wird durch Jodlösung unter Entfärbung der letzteren zu Natriumarsenat Na_3AsO_4 oxydiert.

ϵ) Aus den sauren Lösungen der Arsensäure fällt Schwefelwasserstoff in der Wärme gelbes Arsenpentasulfid As_2S_5 , das in Schwefelammonium unter Bildung von Ammoniumsulfarsenat Am_3AsS_4 löslich ist.

XIII. Kalium-Aluminiumsulfat (Alaun) $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Eine starke Messerspitze voll wird in einem Probierglase in heißem Wasser gelöst. Die Lösung rötet Lackmuspapier (Hydrolyse!) Aus derselben fällt:

1. Schwefelwasserstoff nichts.

*2. Schwefelammonium weißes, kleisterartiges Aluminiumhydroxyd unter Entweichen von Schwefelwasserstoff.

3. Natrium- und Kaliumhydroxyd (wenige Tropfen) dasselbe. Man setze mehr Alkali zu; aus der entstandenen Lösung des Natriumaluminats NaAlO_2 fällt:

a) Salmiak wieder das Hydroxyd; Ammoniak entweicht.

b) Schwefelwasserstoff nichts (vgl. II, 3).

*4. Ammoniak (5—6 Tropfen) Aluminiumhydroxyd, in überschüssigem Ammoniak fast unlöslich.

5. Natriumkarbonat ebenfalls Aluminiumhydroxyd; Kohlendioxyd entweicht, besonders aus vorher erwärmter Lösung.

Anm. Bei 2—5 erfolgt bei Gegenwart von Weinsäure keine Fällung.

6. Natriumphosphat weißes Aluminiumphosphat, löslich in Kalilauge.

†7. Baryumchlorid fällt — (?).

α) Der Alaun gibt beim Erhitzen im Glasröhrchen Wasser.

β) Die mit etwas Alaun und der 6fachen Menge Soda vor

dem Lötrohr auf der Kohle erhaltene Schmelze schwärzt feuchtes Silber (vgl. I, γ).

* γ) Bringt man eine kleine Probe des Salzes am Platindraht in die Bunsen-Flamme, so wird diese violett gefärbt (Kaliflamme).

XIV. Calciumkarbonat (Marmor) CaCO_3 .

α) Marmor ist in Wasser unlöslich; ein bohnen großes Stück werde in einem Reagenzglas mit etwa 5 ccm Salzsäure übergossen. Prüfe das entweichende Gas (\dagger) mit einem glimmenden Holzspan und durch Einleiten in Kalkwasser. Wenn nach dem Erwärmen die Gasentwicklung aufgehört hat, gieße man die Lösung, die nun — (?) enthält, von dem überschüssigen Marmor ab. Aus der neutralen, noch einmal aufgekochten und dann mit Wasser verdünnten Lösung fällt:

1. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium nichts.

2. Ammoniak nichts, Kali- und Natronlauge aus nicht zu stark verdünnten Lösungen weißes Calciumhydroxyd; der Niederschlag entsteht nicht bei Gegenwart von Ammoniumsalzen.

*3. Alkalikarbonate weißes Calciumkarbonat.

*4. Schwefelsäure (verd.) weißes Calciumsulfat. Bei starker Verdünnung erscheint der Niederschlag erst bei Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol (vgl. VIII, 3 und 4).

\dagger *5. Ammoniumoxalat weißes Calciumoxalat $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, löslich in Salzsäure, Salpetersäure und sehr verdünnter Schwefelsäure, unlöslich in Essigsäure.

6. Natriumphosphat weißes Calciumphosphat (vgl. VIII, 5).

7. Kaliumdichromat aus der mit Ammoniak versetzten Lösung nichts (vgl. VIII, 7).

$\dagger\beta$) Man glühe ein kleines Stück Marmor auf Kohle vor dem Lötrohr, lege den Rückstand (gebrannten Kalk) auf rotes Lackmuspapier und benetze ihn mit einem Tropfen Wasser.

XV. Strontiumkarbonat (Strontianit) SrCO_3 .

α) Strontianit ist nicht in Wasser, aber in Salzsäure unter Kohlendioxyd-entwicklung löslich; die Lösung — (?) zeigt nahezu dieselben Reaktionen wie die aus Marmor erhaltene (vgl. XIV)

* β) Gipswasser trübt die Lösung erst nach tüchtigem Schütteln (vgl. VIII, 4)

* γ) Benetzt man mit der Lösung einen Platindraht, so färbt dieser die Flamme rot.

XVI. Chlorammonium (Salmiak) $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ oder AmCl .

Salmiak löst sich sehr leicht in Wasser unter starker Abkühlung. In der neutralen Lösung entsteht durch Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Ammoniak und Natriumkarbonat kein Niederschlag.

1. Weinsäure, besser eine Lösung von saurem weinsaurem Natrium, fällt aus der konz. Lösung weißes, kristallinisches saures Ammoniumtartrat $\text{AmHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Schütteln fördert die Bildung des Niederschlags, der in Salzsäure und Kaliumhydroxyd löslich ist. — Platinchlorid fällt gelben Platinsalmiak Am_2PtCl_6 .

†*2. Kaliumhydroxyd, mit der Lösung erwärmt, entwickelt Ammoniak, kenntlich an dem Geruch und dem Verhalten gegen Lackmuspapier.

†*3. Silbernitrat fällt aus der verdünnten Lösung — (?).

α) Dissoziation. Erhitze ca. 3 g Salmiak im trocknen, senkrecht eingespannten Reagenzglas und prüfe die entweichenden Dämpfe erst mit rotem, dann mit blauem Lackmuspapier.

XVII. Kaliumnitrat (Salpeter) KNO_3 .

Eine Messerspitze voll wird in einem Probierglas unter Erwärmen gelöst. Die Lösung reagiert neutral, und aus derselben fällt:

1. Weinsäure und Platinchlorid — (vgl. XVI, 1).

*2. Kupferdrehspäne, in ein Gemisch von konz. Schwefelsäure und 2–3 Tropfen der Lösung gebracht, entwickeln rotbraune Dämpfe (vgl. V, 10).

*3. Prüfe auch nach V, 11 auf Salpetersäure.

α) Erhitzt man ein wenig Salpeter vor dem Lötrohr auf Kohle (Vorsicht), so entsteht eine heftige Verbrennung der letzteren (Verpuffung). Der Rückstand enthält Kaliumkarbonat und reagiert alkalisch, d. h. er bläut feuchtes rotes Lackmuspapier.

β) Beim Erhitzen im Glasröhrchen schmilzt der Salpeter, bei starkem Glühen gibt er Sauerstoff ab; prüfe die Lösung des Rückstandes (?) nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure mit Jodkaliumstärkepapier. — *Flammenfärbung!*

XVIII. Mangansuperoxyd (Braunstein) MnO_2 .

Das zu einem feinen Pulver zerriebene Mineral ist in Wasser und verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure unlöslich.

†α) Man erwärme eine kleine Menge desselben mit Salzsäure. Es löst sich unter Entwicklung von Chlor (Geruch, Farbe, Einwirkung auf Jodkalium-

Stärkepapier) zu Manganochlorid. Die von dem ungelösten Pulver abfiltrierte Lösung zeigt die Reaktionen auf Mangan (vgl. III, 1—5).

β) Man erwärme etwas Braunstein mit verdünnter Schwefelsäure und füge dazu ein paar Tropfen der Lösungen von Ferrosulfat (†) oder Oxalsäure (†).

XIX. -Magnesiumsulfat (Bittersalz) $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.

Die nadelförmigen Kristalle verwittern kaum, geben aber leicht beim Erwärmen im Röhrchen Kristallwasser ab.

Aus der neutral reagierenden wäßrigen Lösung fällt:

1. Schwefelwasserstoff nichts und Schwefelammonium (nach Zusatz eines Ammoniumsalzes) auch nichts.

2. Kaliumhydroxyd weißes Magnesiumhydroxyd, löslich in Salmiak unter Freiwerden von Ammoniak.

*3. Ammoniak ebenfalls Magnesiumhydroxyd. Dieses fällt aber unvollständig aus, weil es (vgl. vorige Reaktion) in den entstehenden Ammoniumsalzen löslich ist; deshalb entsteht es gar nicht, wenn man vorher Salmiak oder eine Säure zugesetzt hat.

4. Natriumkarbonat basisches Magnesiumkarbonat, in Ammoniumsalzen löslich.

*5. Ammoniumkarbonat fällt aus verdünnter kalter Lösung nichts.

†*6. Natriumphosphat (einige Tropfen) fällt aus der mit einem Ammoniumsalz (Salmiak) und Ammoniak versetzten Lösung Ammonium-Magnesiumphosphat $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$. In sehr verdünnten Lösungen entsteht der Niederschlag erst beim Schütteln.

†7. Baryumchlorid fällt — (?).

XX. Natriumphosphat $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$.

†α) Die derben Kristalle verwittern an der Luft, schmelzen beim Erwärmen im Kristallwasser und gehen bei stärkerem Erhitzen in das Pyrophosphat $Na_4P_2O_7$ über.

Aus der alkalisch reagierenden wäßrigen Lösung fällt:

†*1. Silbernitrat gelbes Silberphosphat Ag_3PO_4 , leicht löslich in Ammoniak und in Salpetersäure. — Prüfe das oben erhaltene Pyrophosphat mit Silbernitrat!

†*2. Bleiazetat weißes Bleiphosphat $Pb_3(PO_4)_2$, in Kalilauge und in Salpetersäure löslich, in Ammoniak unlöslich.

[*3.] Setzt man zu einem Tropfen der Lösung einige Tropfen Salpetersäure und dann 10—20 ccm Ammoniummolybdatlösung, so färbt sich die Lösung beim Erwärmen gelb, und es

1143

entsteht nach einiger Zeit ein gelber Niederschlag von Ammoniumphosphormolybdat $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ (mit $2\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$).

†4. Baryumchlorid fällt — (vgl. VIII, 5).

†*5. Magnesiumsulfat (nach Zusatz von Salmiak und Ammoniak) fällt Ammonium-Magnesiumphosphat (vgl. XIX, 6).

6. Nach Zusatz von Ferrichlorid und Natriumazetat fällt beim Kochen alle Phosphorsäure als basisches Ferriphosphat.

Anm. Die in Wasser unlöslichen Phosphate werden leicht von Salzsäure bzw. Salpetersäure gelöst (vgl. 1, 2, 4, 5 u. 6) und nach der Neutralisation der Säuren wieder als Phosphate gefällt. Sind die Hydroxyde der Metalle im Überschuß von Ammoniak (1) oder von Kalilauge (2) löslich, so werden auch die Phosphate von diesen gelöst.

XXI. Silber Ag^I .

Reines Silber (siehe Anhang S. 55) wird in möglichst wenig Salpetersäure unter Erwärmen gelöst (†). Aus der Lösung, die nun — (?) enthält, fällt:

†1. Kupfer kristallinisches, metallisches Silber; die Lösung färbt sich blau, denn sie enthält —.

†*2. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium schwarzes Schwefelsilber.

†3. Natriumphosphat (einige Tropfen) gelbes Silberphosphat (vgl. XX, 1).

†*4. Salzsäure oder ein lösliches Chlorid weißes, käsiges Chlorsilber, das sich am Lichte schwärzt und in Ammoniak leicht, in Salpetersäure aber nicht löst. Aus der ammoniakalischen Lösung fallen Zink und Kupfer schwammiges Silber.

†5. Kaliumjodid hellgelbes Jodsilber, in Salpetersäure und in Ammoniak unlöslich.

†6. Kaliumhydroxyd braunes Silberoxyd Ag_2O , löslich in Ammoniak; Milchzucker oder Stärke Zucker geben mit dieser Lösung beim Erwärmen einen Silberspiegel.

XXII. Kaliumdichromat $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Man löse ein bohnen großes Stück des Salzes unter Erwärmen in einem Reagenzglas in Wasser auf, teile die Lösung in 2 Teile und verdünne den einen Teil mit noch mehr Wasser. Aus dieser verdünnten Lösung (Farbe?) fällt:

1. Schwefelwasserstoff graugrünes Chromhydroxyd unter Abscheidung von Schwefel. Die Lösung (Farbe?) enthält Kaliumchromat K_2CrO_4 .

Auf vorherigen Zusatz von Salzsäure zu der ursprünglichen Lösung fällt durch Schwefelwasserstoff nur Schwefel, und die Flüssigkeit wird, besonders beim Erwärmen, grün (CrCl_3).

†2. Bleiacetat gelbes Bleichromat PbCrO_4 (Essigsäure wird zum Teil frei), löslich in Kaliumhydroxyd, unlöslich in verdünnter Salpetersäure. — Silbernitrat gibt dunkelrotes Silberdichromat.

3. Alkalien oder Alkalikarbonate färben die rote Lösung gelb, indem sich Kaliumchromat bildet.

4. Zu dem zweiten Teil der oben erhaltenen Lösung setze man einige Tropfen Salzsäure und dann unter Erwärmen tropfenweise Alkohol; die Flüssigkeit wird smaragdgrün, indem die Chromsäure zu Chromichlorid reduziert wird, während der Alkohol zu Aldehyd, Essigsäure und dem obstähnlich riechenden Essigester oxydiert wird.

α) Anm. Die Reduktion der ursprünglichen Lösung kann zweckmäßig durch Zusatz einer Lösung von Schwefeldioxyd bewirkt werden; es bildet sich Kalium-Chromisulfat (Chromalaun). — Untersuche ferner die Einwirkung von Zink, von Ferrosulfat, von Zinnchlorür auf die verdünnte saure Lösung des Kaliumdichromats. — Erwärme eine kleine Menge des festen Salzes mit konz. Salzsäure (?).

Es fällt aus der Lösung von

Chromichlorid CrCl_3 :

5. Schwefelwasserstoff nichts.

*6. Schwefelammonium graugrünes Chromihydroxyd.

*7. Kaliumhydroxyd, Chromihydroxyd, das sich in mehr Alkali mit grüner Farbe löst, beim Kochen aber wieder ausscheidet.

8. Ammoniak denselben Niederschlag, der sich in überschüssigem Ammoniak nach längerem Stehen teilweise mit rötlich violetter Farbe löst.

9. Natriumkarbonat graugrünes, kohlenstoffhaltiges Chromihydroxyd.

β) Man löse in der Boraxperle sehr wenig einer beliebigen Chromi- oder Chromatverbindung auf (?).

*γ) Man schmelze auf dem Platinblech ein Gemenge von Soda und Salpeter, bringe auf die erkaltete farblose Schmelze eine Spur einer Chromiverbindung (z. B. von dem bei 9. erhaltenen Niederschlage) und schmelze wiederum. Die Schmelze ist gelb gefärbt durch Natriumchromat Na_2CrO_4 .

XXIII. Natriumborat (Borax) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Aus der konz., alkalisch reagierenden Lösung fällt:

1. Salzsäure (konz.) Borsäure H_3BO_3 . Häufig erscheint der kristallinische Niederschlag erst beim Abkühlen der Lösung.

2. Baryumchlorid Baryumborat, das sich in vielem Wasser, besonders beim Erwärmen, löst.

α) Borax gibt beim Erhitzen im Röhrchen Wasser.

**β*) Bringt man Borax an einem zum Ohr umgebogenen Platindraht in die Flamme, so bläht er sich stark auf und schmilzt dann zu einer klaren Perle, Boraxperle, wobei er die Flamme gelb färbt: Natriumflamme.

**γ*) Man benetze eine Boraxperle mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure und halte diese an den Saum der Flamme. Es tritt zuerst eine grüne Färbung durch Borsäure, bei weiterem Erhitzen die gelbe Natriumflamme auf.

XXIV. Kaliumjodid KJ.

Aus der neutralen, verdünnten Lösung fällt:

†1. Bleiacetat gelbes Jodblei (vgl. V, 7).

2. Merkurichlorid oder -nitrat scharlachrotes Quecksilberjodid (vgl. IX, 13).

†*3. Silbernitrat gelbes Jodsilber (vgl. XXI, 5).

*4. Chlorwasser (verd. Lösung von Chlorkalk mit Salzsäure) macht Jod frei, das sich im überschüssigen Kaliumjodid mit brauner Farbe löst. — Wird das stark verdünnte Kaliumjodid mit etwas Stärkekleister und einem Tropfen verdünnter roter Salpetersäure verletzt, so erhält man die tiefblaue Jodstärke. Beim Erwärmen verschwindet die blaue Farbe, kommt aber beim Erkalten wieder zum Vorschein. Statt roter Salpetersäure kann man 1 Tropfen Salzsäure und dann 1 Tropfen einer stark verdünnten Lösung von Kaliumdichromat, Chlorkalk, Wasserstoffsperoxyd oder vielen anderen oxydierenden Substanzen zusetzen.

α) Erwärmt man etwas Kaliumjodid mit Braunstein und Schwefelsäure im Reagenzglase, so entwickeln sich violette Joddämpfe.

β) Flammenfärbung (Kaliumflamme XIII, *γ*).

XXV. Cadmiumsulfat $\text{CdSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Cadmiumsulfat kristallisiert mit verschiedenen Mengen Kristallwasser. Aus seiner wäßrigen Lösung fällt:

1. Zink metallisches Cadmium.

*2. Schwefelwasserstoff (aus schwach saurer Lösung) gelbes Schwefelcadmium, das in Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure ziemlich leicht löslich ist (umkehrbare Reaktion).

†3. Schwefelammonium dasselbe, in überschüssigem Schwefelammonium nicht löslich (vgl. X, 6 und XII, 1).

*4. Kaliumhydroxyd weißes Cadmiumhydroxyd, unlöslich in mehr Alkali.

*5. Ammoniak dasselbe, löslich im Überschuß und aus der Lösung durch Erwärmen mit Kaliumhydroxyd wieder fällbar.

6. Ammoniumkarbonat weißes Cadmiumkarbonat, in nicht zu großem Überschuß des Fällungsmittels unlöslich.

7. Baryumchlorid — (?).

*a) Schmilzt man ein Körnchen des Salzes mit Soda vor dem Lötrohr auf Kohle zusammen, so entsteht ein regenbogenfarbiger Beschlag von Oxyd ohne Metallkorn. Die Schmelze schwärzt feuchtes Silber (vgl. I, γ).

XXVI. Nickelosulfat $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Aus der grünen Lösung des Salzes fällt:

1. Schwefelwasserstoff nichts.

*2. Schwefelammonium schwarzes Schwefelnickel, das in verdünnter Salzsäure und in Essigsäure unlöslich ist. Das überschüssige Schwefelammonium ist durch Spuren von kolloidal gelöstem Nickelsulfid braun gefärbt.

3. Kaliumhydroxyd hellgrünes Hydroxydul.

4. Ammoniak ebenfalls Hydroxydul, das sich in mehr Ammoniak mit hellblauer Farbe löst (vgl. I, 5).

*5. Natriumkarbonat grünes basisches Nickelkarbonat.

6. Ammoniumkarbonat ebenso; der Niederschlag ist im Überschuß des Fällungsmittels mit blauer Farbe löslich.

7. Eine Lösung von Chlorkalk oder Eau de Javelle fällt schwarzes Nickelioxyd Ni_2O_3 .

a) Erhitze das Salz im Glasröhrchen (I, α).

β) Schmelze das Salz mit Soda auf Kohle (I, γ).

XXVII. Kobaltosulfat $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Aus der rötlichen Lösung fällt:

1. Schwefelwasserstoff nichts.

*2. Schwefelammonium schwarzes Schwefelkobalt, unlöslich in verdünnter Salzsäure.

3. Ammoniak blaues basisches Salz; in mehr Ammoniak löst sich der Niederschlag nach einiger Zeit mit brauner Farbe.

4. Natriumkarbonat basisches Kobaltkarbonat.

*5. Ammoniumkarbonat blaurotes basisches Salz, das sich im Überschuß mit rötlicher Farbe auflöst.

6. Natriumphosphat violette Kobaltphosphat.

7. Eine Lösung von Chlorkalk oder Eau de Javelle fällt schwarzes Cobaltioxyd Co_2O_3 .

*a) Sehr wenig des Salzes färbt die Boraxperle blau.

XXVIII. Eisenkies (Schwefelkies, Eisendisulfid) FeS_2 .

α) Eine kleine Menge des fein gepulverten Minerals wird mit Salzsäure erwärmt; es bleibt unverändert. Eine gleiche Menge wird mit Salpetersäure gekocht; es löst sich unter Entwicklung rotbrauner Dämpfe und Ausscheidung von grauem, zusammengeballtem Schwefel. — Die mit Wasser verdünnte Lösung zeigt die Reaktionen auf Ferrisalz und Schwefelsäure (vgl. IV, 8—16)

β) Wird ein wenig von dem Pulver im Glasröhrchen geglüht, so sublimiert Schwefel; der Rückstand löst sich in Salzsäure, wobei sich Schwefelwasserstoff entwickelt, erkennbar am Geruch und an der Schwärzung von angefeuchtetem Bleipapier. Die abfiltrierte Lösung gibt die Reaktionen auf Ferrochlorid (vgl. IV, 1—7).

γ) Erhitzt man ein Stückchen Eisenkies vor dem Lötrohr auf Kohle, so brennt es mit blauer Flamme, wobei sich Schwefeldioxyd durch den Geruch zu erkennen gibt. Der Rückstand schmilzt und löst sich dann in Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Erhitzt man die Probe längere Zeit, so verwandelt sie sich in magnetisches Eisenoxyduloxyd (Rösten der Schwefelerze).

δ) Schmelze das Pulver mit Soda auf Kohle (I, γ).

XXIX. Baryumsulfat (Schwerspat) BaSO_4 .

Das fein gepulverte Mineral ist in Wasser und allen Säuren unlöslich.

α) Um das Baryumsulfat in eine in Wasser oder Säuren lösliche Verbindung überzuführen, es aufzuschließen, kocht man eine Messerspitze voll längere Zeit mit gesättigter Sodalösung (20—30 cc.). Es entsteht Natriumsulfat und Baryumkarbonat. (Die Umwandlung ist eine unvollständige, da der Prozeß bei größerem Gehalt an Natriumsulfat im umgekehrten Sinne verläuft.) Das Ungelöste (A) wird von dem Gelösten (B) durch Filtrieren getrennt.

β) Der Rückstand (A) wird gut ausgewaschen (das Waschwasser wird fortgegossen) und dann auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure übergossen. Unverändertes Baryumsulfat bleibt zurück; das Baryumkarbonat wird von der Salzsäure gelöst, die durchfiltrierende Lösung enthält Baryumchlorid und zeigt die Reaktionen wie VIII.

γ) Das Filtrat (B) enthält neben unverändertem Natriumkarbo-

nat das entstandene Natriumsulfat und gibt nach dem Übersättigen mit Salzsäure die Reaktionen auf Schwefelsäure (vgl. I, 9).

d) Schmelze das Schwerspatpulver mit Soda auf Kohle (I, γ).

XXX. Salzsäure HCl.

a) Darstellung und Eigenschaften. Man übergieße in einem Reagenzglase 6 g Kochsalz mit 10 ccm konz. Schwefelsäure (zuletzt vorsichtig erwärmen!) und leite das entstehende Salzsäuregas durch ein doppelt rechtwinklig gebogenes Rohr:

a) in ein trocknes aufrechtes Reagenzglas. — Geruch, Nebelbildung an feuchter Luft, Wirkung auf einen Tropfen Ammoniakwasser, auf Lackmuspapier, Absorption durch Wasser.

b) in ein anderes Reagenzglas, das 10 ccm Wasser enthält (das Zuleitungsrohr soll nicht in das Wasser tauchen). — Schlierenbildung, Wirkung der wäßrigen Lösung auf Lackmus und Silbernitrat.

β) Gehaltsbestimmung der Salzsäuren des Laboratoriums.

a) Bestimme das spez. Gew. durch Abwägen in einem 50 ccm Fläschchen, oder durch ein Aräometer (vgl. die Tabelle in Rüdorff Grundriß, Aufl. XVI, Seite 232), b) durch Titrieren mit Normalauge (vgl. ebenda Seite 192), c) durch Eindampfen mit Ammoniak oder Fällen mit Silbernitrat (siehe Anhang 4 u. 7).

Einwirkung der Salzsäure (spez. Gew. 1,12):

1. auf die Metalle Mg, Al, Zn, Cd, Fe, Ni, Sn, Pb, Cu, Hg, Ag, Pt, Au (Spannungsreihe).

2. auf die Hydroxyde und Oxyde NaOH, AmOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, MgO, ZnO, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, CuO, HgO u. a.

3. auf die Sulfide

a) Na_2S , Am_2S , Am_2S_5 , ZnS, FeS — leicht löslich in verdünnter Säure,

b) CdS, PbS, Sb_2S_3 — löslich in konz. warmer Säure,

c) CuS und HgS — unlöslich in Salzsäure,

ferner auf die Karbonate (Marmor), Sulfite (Na_2SO_3), Phosphate (Knochenasche), Thiosulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

4. auf die Lösungen von Silber-, Blei- und Mercuronitrat (Bildung unlöslicher oder schwer löslicher Chloride).

5. auf oxydierende Substanzen

a) Superoxyde MnO_2 , Pb_3O_4 , Co_2O_3 ,

b) Hypochlorite (Chlorkalk) und Chlorate (KClO_3 in der Wärme).

c) Salpetersäure (konz.),

d) chromsaures und übermangansaures Kalium.

γ) Die festen Chloride (ausgenommen Silberchlorid) werden von konz. Schwefelsäure unter Entwicklung von Salzsäuregas in Sulfate verwandelt. Die Lösungen der Chloride geben mit Silbernitrat einen Niederschlag von Chlorsilber, löslich in Ammoniak. Viele Chloride werden in der Wärme leicht durch Wasserdampf zersetzt; erhitze etwas $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ im Reagenzglase.

XXXI. Salpetersäure HNO_3 .

α) Darstellung und Eigenschaften. Erwärme in einem Reagenzglase ein wenig Salpeter mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure. Im oberen Teil des Rohres kondensiert sich eine fast farblose Flüssigkeit (HNO_3). Prüfe sie auf ihren Geruch, ferner mit Lackmuspapier, durch Berühren mit einer Federfahne.

Bei stärkerem Erhitzen der obigen Mischung bilden sich rotbraune Dämpfe (NO_2) und ein rotes Destillat (?).

β) Gehaltsbestimmung einer Salpetersäure a) durch Wägen im 50 ccm-Fläschchen, b) durch Titrieren mit Normalauge.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf die Elemente und Verbindungen ist hauptsächlich eine oxydierende und je nach der Konzentration sehr verschieden.

1. Die Metalle

a) Pb, Cu, Hg, Ag geben die Nitrate und Stickoxyde, hauptsächlich NO .

b) Die elektropositiven Metalle Mg, Al, Zn bilden ebenfalls Nitrate und reduzieren einen Teil der Salpetersäure schließlich zu — (?). Ein wenig Zink wird mit Salpetersäure übergossen und die erhaltene Lösung mit überschüssiger Kalilauge erwärmt; prüfe das entweichende Gas auf seinen Geruch, mit rotem Lackmuspapier und mit einem Tropfen Salzsäure.

c) Sn und Sb geben mit konz. Säure die Oxyde und NO_2 .

2. Die Nichtmetalle S, P, As (Sn und Sb) geben die Säuren und NO oder NO_2 .

3. Die Sulfide der Metalle verhalten sich wie Metall und Schwefel (z. B. CuS , PbS ; nur HgS ist unlöslich in Salpetersäure).

4. Die Hydroxyde und Oxyde geben die Nitrate.

5. Die Karbonate und Phosphate ebenfalls, unter Freiwerden der entsprechenden Säuren.

γ) Die Nitrate werden in der Hitze mehr oder weniger leicht zersetzt. Glühe $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und KNO_3 im schwer schmelzbaren Glase und beobachte die Zersetzungsprodukte. Auf Kohle geglüht, bewirken sie ein Verpuffen derselben. Mit Aluminiumpulver und Kalilauge gekocht, geben sie quantitativ Ammoniak. Prüfung auf Salpetersäure (vgl. V, 10 und 11).

δ) Salpetersäure macht aus Jodkalium kein Jod frei, wohl aber die salpetrige Säure. Prüfe daraufhin geglühten Salpeter und rote rauchende Salpetersäure (vgl. oben γ u. α).

XXXII. Schwefelsäure H_2SO_4 .

α) Eigenschaften. Schichte 2 ccm Wasser auf 2 ccm konz. Schwefelsäure in einem Reagenzglase; Wärmeentwicklung beim Umschütteln. Erhitze vorsichtig 5 ccm konz. Schwefelsäure zum Sieden. Tauche ein Hölzchen in konz. Schwefelsäure. Lackmus.

β) Darstellung. a) Bleikammerprozeß. Man verbrenne etwas Schwefel in einem $\frac{1}{2}$ Literkolben, dessen Wände mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) benetzt sind, und zersetze die beim Abkühlen erhaltenen Bleikammerkristalle mit Wasser. Nachweis der entstandenen Schwefelsäure durch Eindampfen mit Zuckerrösung oder durch Baryumchlorid. b) Beschreibe das Kontaktverfahren.

γ) Gehaltsbestimmung a) durch Wägen im 50 ccm Fläschchen, b) durch Titrieren mit Normallauge, c) durch Ausfällen mit Baryumchlorid (siehe Anhang 23 und 8).

δ) Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure (spez. Gew. 1,22 mit 30 % H_2SO_4) auf:

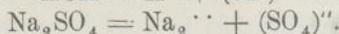
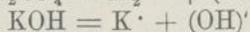
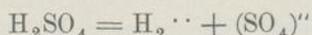
1. die Metalle der Spannungsreihe (siehe XXX, 1). — Reduktion der heißen konz. Schwefelsäure durch Cu, Hg, Ag wie auch durch C und S.
2. die Hydroxyde und Oxyde der Metalle,
3. die Sulfide, Chloride, Karbonate, Nitrate, Phosphate,
4. Die Lösungen der Salze von Ca, Sr, Ba und Pb.

XXXIII. Die Salze.

1. Verhalten der Metalle in Salzlösungen. Bringe einen Streifen blankes Silberblech in eine Lösung von Goldchlorid, etwas Quecksilber in eine Lösung von Silbernitrat, ebenso Kupfer in Quecksilberchlorid, Blei in Kupferniträt, Cadmium in Bleinitrat, Zink in Cadmiumsulfat; ferner Kupfer in Zinksulfat. —

Tauche einen Streifen Zink- und Kupferblech in verd. Schwefelsäure; berühre beide innerhalb oder außerhalb der Flüssigkeit oder durch einen Schließungsdraht. Wo ist jetzt die Wasserstoffentwicklung? Nachweis des elektrischen Stromes und seiner Richtung.

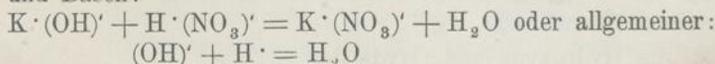
2. Elektrolyse. Elektrolyte sind chemische Verbindungen in gelöstem oder geschmolzenem Zustande, die den Strom unter Zersetzung leiten, insbesondere die starken Säuren, Basen und deren Salze (Wasser ist kein Elektrolyt, ebensowenig festes Kochsalz oder trocknes Salzsäuregas). Sie zerfallen bei der Elektrolyse in Wasserstoff oder Metall (Kation) und den Rest (Anion), von denen erstere positiv, die zweiten negativ geladen sind:



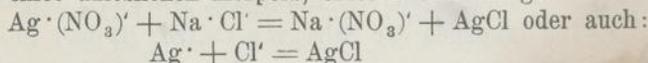
Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation (Arrhenius 1887) nimmt an, daß die Elektrolyte schon in der wäßrigen Lösung mehr oder weniger vollständig in die Ionen gespalten sind. Die Leitfähigkeit ist von dem Betrage der Dissoziation abhängig und nimmt wie diese (relativ) zu mit der Verdünnung der Lösung.

3. Ionenreaktionen. Bei den meisten analytischen Reaktionen auf nassem Wege, wie bei der wechselseitigen Einwirkung der Metalle, Basen, Säuren und Salze aufeinander findet in der Tat nur ein Austausch der Ionen statt. Diese Reaktionen verlaufen besonders lebhaft und vollständig, wenn aus den Ionen nicht ionisierte Verbindungen entstehen können, also unter Bildung:

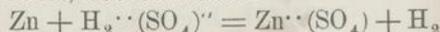
a) von Wasser bei der Entstehung von Salzen aus Säuren und Basen:



b) eines unlöslichen Körpers, eines Niederschlages:



c) eines Gases, das entweicht:



4. Verschiedenes Verhalten im Ionen- und Nichtionenzustand.

a) Übergieße ein Stückchen Marmor mit einer Lösung von trockenem Salzsäuregas in Toluol. Schüttele dann das Gemenge mit Wasser.

- b) Gieße konz. Schwefelsäure auf ein Stück Zink. — Verdünne darauf mit Wasser.
- c) Wie sind die Färbungen konz. und verd. Lösungen von Kupfer- und Kobaltchlorid? Wie wirkt Zusatz von konz. Salzsäure zu den verdünnten Lösungen? — Versetze Lösungen von Blei- und Baryumnitrat mit Salpetersäure, Bariumchlorid mit Salzsäure.
- d) Wie wirken Kaliumchlorid und -chlorat auf Silbernitrat, Natriumsulfid und -sulfat auf Bleinitrat, Ammoniumsulfid auf Ferrosulfat und Kaliumferrocyanid?

5. Umkehrbare Reaktionen.¹⁾

- a) Versetze kalt gesättigte Bleichloridlösung mit einigen Tropfen Salzsäure und leite Schwefelwasserstoff hinein. Ist die Fällung vollständig?
- b) Erhitze einen Teil des bei a erhaltenen Niederschlages mit der überstehenden sauren Flüssigkeit.
- c) Zu einem anderen Teile desselben Niederschlages gieße einige Tropfen kalter konz. Salzsäure.
- d) Leite in die stark saure Lösung von c Schwefelwasserstoff und verdünne darauf mit Wasser.
- e) Prüfe in ähnlicher Weise Lösungen von Cadmium, Antimon und Zink. — Wird Zinksulfat in neutraler Lösung durch Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt?

Bei den umkehrbaren Reaktionen stellt sich ein Gleichgewicht her zwischen den reagierenden und den entstehenden Stoffen; der fernere Verlauf der Reaktion ist abhängig von der Temperatur (b), aber auch von der Änderung der Konzentration (c, d) der gelösten Stoffe (Massenwirkungsgesetz).

6. Hydrolyse. Die Lösungen der Salze zeigen ein verschiedenes Verhalten gegen Lackmuspapier:

- a) NaCl , KNO_3 , BaCl_2 u. a. reagieren neutral,
- b) CuSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ und viele andere sog. neutrale Salze der Schwermetalle sauer,
- c) Na_2CO_3 , NaHCO_3 , Na_2HPO_4 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ reagieren alkalisch.

Der Grund dieses verschiedenen Verhaltens ist der, daß das Wasser mehr oder weniger vollständig auf die Ionen der Salze einwirkt, indem es mit dem Kation die Base, mit dem Anion die Säure bildet (umgekehrte Reaktion von 3, a) und die Wirkung

¹⁾ Eigentlich sind alle chemischen Reaktionen umkehrbar; wir sprechen hier nur von solchen, deren Umkehrbarkeit leicht wahrgenommen werden kann.

auf Lackmus ist von der Stärke der entstandenen Basen und Säuren (ihrem Dissoziationsgrade) abhängig. Die Zersetzung durch Wasser, die Hydrolyse, ist besonders vollständig, wenn eins der Zersetzungsprodukte in den Nichtionenzustand übergeht, z. B. durch die Bildung unlöslicher basischer Verbindungen (Merkuro-nitrat, Wismutnitrat, Antimonchlorid) oder wenn die Säure gas-förmig entweichen kann, z. B., wenn Lösungen von Aluminium-sulfat oder Ferrichlorid mit Natriumacetat erwärmt werden (IV, 17).

St
Re
od
be
te

ih
(M
bi
su
M
ne
su
Sä
W
so
Be
ch
lä

de
lin

N
S
bi
w

Zweiter Teil.

Anleitung zur qualitativen Untersuchung.

Allgemeines.

Die Ermittlung der einzelnen Bestandteile eines gegebenen Stoffes geschieht durch eine systematische Anwendung bestimmter Reagentien. Es genügt keineswegs, zu zeigen, daß sich dieser oder jener Grundstoff vorfindet, sondern es ist auch notwendig, zu beweisen, daß nur diese und keine anderen Bestandteile vorhanden sind.

Die zu untersuchenden Substanzen werden nur selten die an ihren äußeren Eigenschaften leicht erkennbaren Elemente sein (Metalle, Kohlenstoff, Schwefel u. a.), gewöhnlich werden es Verbindungen sein, namentlich Oxyde, Sulfide und Salze. Die Untersuchung zerfällt daher in zwei Teile, in die Bestimmung der Metalle oder elektropositiven und die der Säuren oder elektro-negativen Bestandteile. Die vollständige, systematische Untersuchung, Analyse, geschieht in der durch Wasser oder Säuren bewirkten Auflösung der Substanz auf nassem Wege; doch ist es zweckmäßig, mit der festen Substanz einige sogenannte Vorproben auf trockenem Wege zu machen. — Bei der schriftlichen Ausarbeitung einer Analyse werden die charakteristischen Reaktionen ebenfalls durch Gleichungen erläutert.

Vorproben.

1. Man untersuche und beschreibe die äußeren Eigenschaften der Substanz: Farbe, Glanz, feinpulvrige oder deutlich kristallinische Beschaffenheit, Härte, Geruch u. a.

2. Man erhitze eine Probe der Substanz (von der Größe eines Nadelkopfes) im Glasröhrchen und achte auf ein erkennbares Sublimat (besonders Schwefel, Arsen, Quecksilber wie auch Verbindungen von Arsen, Quecksilber und Ammonium) oder entweichende farblose oder braunrote Dämpfe (Kristallwasser, Nitrate).

3. Kann man eine Quecksilber- oder Arsenverbindung vermuten, so mische man die vorher vorsichtig auf einem Porzellscherben getrocknete Substanz mit trockner Soda und Kohlenpulver und erhitze wie vorher (Arsen- und Quecksilberspiegel, vgl. IX, γ und XII, α im 1. Teil).

4. Man erhitze eine kleine Menge der Substanz auf Kohle vor dem Lötrohr: es entsteht eine Verpuffung (Nitate und Chlorate), ein charakteristischer Geruch (Arsen, Schwefeldioxyd), ein erkennbarer Beschlag oder Metallkörner. Man wiederhole den Versuch unter Zusatz von trockner Soda und bringe die Schmelze auf feuchtes Silber (Schwefel, vgl. I γ).

Auflösung.

1. Wasser. Man erwärme eine kleine Messerspitze voll der gegebenen Substanz mit etwa $\frac{1}{3}$ Reagenzglas voll Wasser.

Anm. Einige neutrale Salze geben mit Wasser eine trübe Lösung, weil sich unlösliche basische Verbindungen ausscheiden (Hydrolyse, XXXII, 6). Auf Zusatz weniger Tropfen Salzsäure oder, falls diese einen Niederschlag hervorruft, Salpetersäure wird die Lösung wieder klar.

2. Salzsäure. Ist die Substanz in Wasser unlöslich, so erwärme man eine andere ebenso große Menge mit 2—3 ccm Salzsäure und achte dabei auf das Entweichen von Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff, Chlor, die Farbe der Lösung u. a. Alsdann lasse man die Lösung vollständig erkalten (scheiden sich dabei Kristalle von Bleichlorid aus, so löse man besser nach 3 in Salpetersäure) und setze ein wenig Wasser hinzu.

Anm. 1. Entsteht beim Verdünnen der kalten Lösung mit Wasser ein weißer Niederschlag, der sich auf Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure wieder löst, so ist auf die Anwesenheit von Wismut oder Antimon zu schließen. — Wird die heiße Lösung mit kaltem Wasser verdünnt, so kann sich wegen der Abkühlung auch Bleichlorid ausscheiden.

Anm. 2. Einige Silikate (Wasserglas, Schlacken, Cement, Ultramarin, Zeolithe) werden von Salzsäure unter Ausscheidung gallertartiger Kieselsäure vollständig zersetzt. In diesem Falle wird die ganze Masse wiederholt mit Salzsäure im Porzellanschälchen zur Trockne verdampft, dann mit verdünnter Salzsäure behandelt und die Lösung der Metallchloride von der unlöslich gewordenen Kieselsäure abfiltriert.

3. Salpetersäure. Ist die Substanz in Salzsäure unlöslich, so behandle man einen dritten Teil der Substanz in gleicher Weise mit Salpetersäure und achte dabei auf die Bildung brauner Dämpfe, die Abscheidung von braunem Schwefel und das Entstehen unlöslicher Oxyde (Sn, Sb).

Anm. Baryumchlorid und Baryum- und Bleinitrat sind in den entsprechenden konz Säuren schwer, in verdünnten leicht löslich.

4. Königswasser. Erfolgt auch in Salpetersäure keine

Lösung, so führt in einigen Fällen Königswasser (Salzsäure mit tropfenweisem Zusatz von Salpetersäure) zum Ziel.

Bei Anwendung von Säuren vermeide man jeden Überschuß derselben; nötigenfalls muß ein solcher durch Eindampfen der Lösung in einem Porzellanschälchen entfernt werden.

Über die Erkennung der in Wasser und Säuren unlöslichen Verbindungen siehe Seite 49 u. 50, 8—11.

Gruppeneinteilung der Metalle.

Was die Ermittlung der Metalle betrifft, so zerfallen diese, wie folgende Übersicht zeigt, nach ihrem Verhalten gegen die wichtigsten Reagentien in 6 Gruppen.

Aus der Lösung der zu untersuchenden Substanz fallen nacheinander:

I.	II.		III.	IV.	V.	VI.
Salzsäure	Schwefelwasserstoff + HCl.		Schwefelammon + NH ₃	Ammonkarbonat	Natriumphosphat	Rest
weiß AgCl HgCl PbCl ₂	<i>in Schwefelammon</i> <i>unlöslich</i> <i>löslich</i>		schwarz FeS NiS CoS	weiß BaCO ₃ SrCO ₃ CaCO ₃	weiß Mg } PO ₄ Am }	Verbindungen von K Na (NH ₄)
	schwarz HgS PbS CuS	braun SnS	rötlich MnS			
		gelb SnS ₂	weiß ZnS Al(OH) ₃			
	braun Bi ₂ S ₃	As ₂ S ₃ As ₂ S ₅	grün Cr(OH) ₃			
	gelb CdS	orange Sb ₂ S ₃ Sb ₂ S ₅				

Diese wie auch die weiter unten angeführten Reagentien werden in unabänderlicher Reihenfolge nacheinander angewandt, und das folgende Reagens wird erst dann zugesetzt, wenn das vorhergehende entweder keinen Niederschlag bewirkte, oder die durch dasselbe fällbaren Substanzen vollständig ausgefällt und abfiltriert sind.

Obwohl der analytische Gang für einfache Substanzen

(mit nur einem elektronegativen und einem elektropositiven Bestandteil) im wesentlichen derselbe ist wie bei den zusammengesetzten, so bietet doch die Erkennung mehrerer Metalle nebeneinander eigene Schwierigkeiten. Es ist daher vorzuziehen, für diesen Fall eine besondere Anleitung (siehe zweite Tabelle, Seite 41) zu geben, während die Untersuchung der Säuren in beiden Fällen nach der dritten Tabelle (Seite 47) geschieht.

Hat man mit Hilfe der in der folgenden Tabelle gegebenen Anleitung die Bestandteile einer einfachen Substanz ermittelt, so ist es zweckmäßig, einige bestätigende Reaktionen anzustellen. Es ist deshalb bei jedem Stoff durch eckige Klammer [] auf die entsprechende Nummer der Übungsbeispiele des ersten Teils verwiesen.

Erste Tabelle.

Aufsuchung der Metalle

bei einfachen Verbindungen.

1.* Man verteile die nach obigem Verfahren erhaltene Lösung auf 5 Reagenzgläser und setze zu dem ersten völlig erkalteten Teil einen Tropfen

Salzsäure.

Es entsteht ein Niederschlag; dieser wird nach Zusatz einiger weiteren Tropfen Salzsäure untersucht nach Seite 37 . . . I.

Es entsteht kein Niederschlag 2.*

2.* Wenn Salzsäure keinen Niederschlag hervorbringt, oder wenn die ursprüngliche Substanz in Salzsäure gelöst worden ist (in welchem Falle natürlich 1* wegfällt), versetze man einen kleinen Teil dieser sauren Lösung mit dem 5fachen Volumen frischen Schwefelwasserstoffwassers.

Schwefelwasserstoff

bewirkt einen Niederschlag; dann wird in den Hauptanteil der stark verdünnten sauren Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet, und der Niederschlag untersucht nach Seite 37 . . . II.

Es entsteht kein Niederschlag 3.*

3.* Im Fall Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag hervorbringt, setze man zu einem zweiten Teil der ursprünglichen Lösung Salmiak und soviel Ammoniak, daß die Flüssigkeit nach dem

Umschütteln danach riecht, und (gleichgültig ob durch Ammoniak ein Niederschlag entstanden ist oder nicht) einige Tropfen

Schwefelammonium.

Ein Niederschlag wird untersucht nach Seite 39 . . . III.

Es ist kein Niederschlag entstanden 4.*

4.* Entsteht auch durch Schwefelammonium kein Niederschlag, so setze man zu einem dritten Teil der ursprünglichen Lösung Salmiak, überschüssiges Ammoniak und

Ammoniumkarbonat.

Ein Niederschlag wird untersucht nach Seite 40 . . . IV.

Es entsteht kein Niederschlag 5.*

5.* Hat Ammoniumkarbonat keinen Niederschlag gegeben, so füge man zu dieser selben Lösung noch einige Tropfen

Natriumphosphat.

Es entsteht ein Niederschlag; siehe Seite 40 . . . V.

Kein Niederschlag (auch nach dem Schütteln); man untersucht die ursprüngliche Lösung nach Seite 40 . . . VI.

I. Salzsäuregruppe.

Der durch Salzsäure erhaltene weiße Niederschlag wird mit vielem Wasser gekocht:

1. er löst sich auf, und aus der heißen Lösung scheiden sich beim Erkalten nadelförmige Kristalle ab Blei.

Anm. Da Bleichlorid auch in kaltem Wasser etwas löslich ist, so muß die über den Kristallen stehende Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff einen schwarzen, mit Schwefelsäure einen weißen, mit Jodkalium einen gelben Niederschlag geben [vgl. V].

2. er ist unlöslich; man gieße das überstehende Wasser ab und übergieße den Niederschlag mit Ammoniak:

a) er löst sich in Ammoniak [XXI] Silber.

b) er löst sich nicht, wird aber geschwärzt [IX]
Quecksilber Hg!

II. Schwefelwasserstoffgruppe.

Der durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung entstandene Niederschlag ist:

1. weiß; der feine Niederschlag rührt von ausgeschiedenem Schwefel her, und dann ist wahrscheinlich ein Ferrisalz (seltener ein Chromat oder Permanganat) vorhanden [vgl. IV, 8]. Die

Untersuchung wird weiter geführt, als ob kein Niederschlag entstanden wäre, nach S. 36, 3.*

2. gelb oder gelbbrot und kann Cadmium, Zinn Sn^{IV} , Arsen oder Antimon enthalten. Die den Niederschlag enthaltende Flüssigkeit wird bei mäßiger Wärme so lange stehen gelassen, bis sich der Niederschlag zu Boden gesenkt hat. Die überstehende Flüssigkeit wird soviel als möglich abgegossen, und der Niederschlag mit 10—12 Tropfen gelbem Schwefelammonium längere Zeit gelinde erwärmt:

a) Der Niederschlag löst sich nicht; die Substanz gibt mit Soda vor dem Lötrohr auf Kohle erhitzt einen regenbogenfarbigen Beschlag [vgl. XXV, a] Cadmium.

b) Der Niederschlag löst sich: Zinn, Arsen oder Antimon.

α) Die Substanz gibt vor dem Lötrohr auf Kohle erhitzt Knoblauchgeruch; das durch Schwefelwasserstoff erhaltene gelbe Sulfid löst sich in Ammoniumkarbonat beim Erwärmen auf und ist unlöslich in warmer konz. Salzsäure [vgl. XII] Arsen.

β) keinen Knoblauchgeruch; das Sulfid ist unlöslich in Ammoniumkarbonat und löslich in konz. heißer Salzsäure: Antimon, Zinn. — Aus dieser schwach sauren Lösung werden beide Metalle durch Zink als grauer (Sn) oder als schwarzer (Sb) Niederschlag gefällt; dieser wird nach Entfernung des Zinks und nach dem Dekantieren mit Salzsäure versetzt; er ist darin:

$\alpha\alpha$) löslich; die Lösung gibt mit Quecksilberchlorid einen Niederschlag [X, 5] Zinn.

$\beta\beta$) unlöslich; die durch Königswasser (ein Tropfen Salpetersäure zur Salzsäure) erhaltene Lösung gibt mit viel Wasser eine weiße Trübung [XI, 1]

Antimon.

3. schwarz oder braun und kann enthalten Zinn Sn^{II} , Kupfer, Wismut, Quecksilber Hg^{II} und geringe Mengen von Blei.

a) Der Niederschlag löst sich beim Erwärmen in gelbem Schwefelammonium, in welcher Lösung Salzsäure einen gelben Niederschlag bewirkt [X, 1] Zinn Sn^{II} .

b) Die ursprüngliche Lösung (S. 36, 1) gibt mit verdünnter Schwefelsäure einen weißen Niederschlag [V, 5] Blei.

c) Die ursprüngliche Lösung, dann von blauer oder grüner Farbe, gibt mit Ammoniak eine dunkler blaue Lösung [I, 5]

Kupfer.

d) Die ursprüngliche Lösung gibt mit Kalilauge einen gelben Niederschlag; ein Stückchen blankes Kupfer wird in der ursprünglichen verdünnten Lösung weiß [IX, 9 u. 7] . Quecksilber Hg^{II} .

e) Die ursprüngliche Lösung gibt mit vielem Wasser eine weiße Trübung [VII, 1] und mit Kalilauge einen weißen, in mehr Lauge unlöslichen Niederschlag Wismut.

III. Schwefelammongruppe.

Der durch Schwefelammonium in alkalischer Lösung entstandene Niederschlag ist:

1. schwarz und kann enthalten Eisen, Nickel oder Kobalt.

Der Niederschlag wird, nachdem er sich abgesetzt hat und die darüberstehende Lösung¹⁾ abgegossen worden ist, mit verdünnter Salzsäure (1 Vol. Säure + 4 Vol. Wasser) übergossen;

a) er löst sich leicht; die ursprüngliche, schwach saure Lösung gibt mit gelbem Blutlaugensalz entweder einen hellblauen (Fe^{II}) oder einen dunkelblauen Niederschlag (Fe^{III}) . . Eisen.

b) er löst sich nicht in verdünnter Salzsäure; die Lösung der ursprünglichen Substanz ist:

α) rot; sie gibt eine blaue Boraxperle [XXVII] Kobalt.

β) grün; sie gibt eine bräunliche Perle [XXVI] Nickel.

2. hellfarben (durch Spuren von Eisen oft dunkelgrün);

a) die Substanz gibt mit Soda und Salpeter auf dem Platinblech eine grüne Schmelze [III, β] Mangan.

b) die Substanz gibt mit Soda und Salpeter auf dem Platinblech eine gelbe Schmelze [XXII, γ] Chrom.

c) die ursprüngliche Lösung gibt mit Kaliumhydroxyd einen weißen oder grauweißen Niederschlag, der sich auf Zusatz von mehr Alkali auflöst. In einem Teil dieser alkalischen (wenn nötig, filtrierten) Lösung entsteht:

α) durch Schwefelwasserstoffwasser ein heller Niederschlag [II, 3] Zink.

β) im anderen Teil durch Salmiak ein weißer, beim Erwärmen deutlicher werdender Niederschlag [XIII, 3] Aluminium.

Wenn die ursprüngliche Substanz in Wasser nicht, wohl aber in Säuren löslich war, so kann der durch Ammoniak und Schwefelammonium entstandene hellfarbene Niederschlag auch noch die Phosphate von Baryum (Strontium), Calcium und Magnesium enthalten. Man löse daher ein wenig dieses Niederschlags in einigen Tropfen Salpetersäure und füge 5–10 ccm

¹⁾ Bei Gegenwart von Nickel braun gefärbt [XXVI, 2].

Ammoniummolybdatlösung hinzu. Erfolgt dann bei gelindem Erwärmen (nicht Kochen) ein gelber Niederschlag, so ist damit Phosphorsäure nachgewiesen und es sind nach den oben a—c angegebenen Versuchen noch folgende anzustellen:

Die ursprüngliche salz- oder salpetersaure Lösung gibt mit verdünnter Schwefelsäure und Alkohol:

d) keinen Niederschlag. Kalilauge bewirkt in der ursprünglichen Lösung einen in mehr Lauge unlöslichen weißen Niederschlag . . . Magnesium.

e) einen weißen Niederschlag:

α) Die ursprüngliche Lösung gibt mit Gipswasser sofort einen Niederschlag Baryum.

β) — — keinen Niederschlag Calcium.

IV. Ammoniumkarbonatgruppe.

Der durch Ammoniumkarbonat (Salmiak und Ammoniak) entstandene weiße Niederschlag kann enthalten Calcium, Baryum oder Strontium.

Die ursprüngliche Lösung gibt:

1. mit Gipswasser einen weißen Niederschlag,

a) der sofort entsteht. Kaliumdichromat (mit Ammoniak versetzt) gibt einen gelben Niederschlag [VIII, 7] . . . Baryum.

b) der [erst nach einiger Zeit entsteht. Kaliumdichromat (mit Ammoniak) gibt keinen Niederschlag; die ursprüngliche Substanz färbt die Flamme rot [XV] Strontium.

2. mit Gipswasser nichts; Ammoniak und Ammoniumoxalat bewirken einen weißen Niederschlag [XIV, 5] . . . Calcium.

V. Natriumphosphatgruppe.

Die ursprüngliche Lösung, die mit den vorhergehenden Reagentien keine Veränderung zeigte, gibt mit überschüssigem Ammoniak und Natriumphosphat einen (oft erst nach dem Schütteln deutlichen) Niederschlag [XIX, 6] Magnesium.

VI. Alkaligruppe.

Wenn die gegebene Substanz in Wasser löslich war und die vorhergehenden Reagentien keinen Niederschlag gaben, wird sie

1. mit Kaliumhydroxyd (10—15 Tropfen) gekocht; der Geruch zeigt Ammoniak Ammonium.

2. an einem vorher ausgeglühten Platindraht in die Flamme gebracht. Dieselbe färbt sich:

a) gelb [XXIII, β] Natrium.

b) violett [XIII, γ] Kalium.

Zweite Tabelle.

Aufsuchung der Metalle

bei zusammengesetzten Substanzen.

Der Gang der Analyse für zusammengesetzte Substanzen mit mehreren Basen und Säuren ist im allgemeinen derselbe wie bei den einfachen; sie ist aber dadurch schwieriger, daß die einzelnen Metalle gewöhnlich erst durch Bildung eines Niederschlages, Abfiltrieren und Auswaschen desselben getrennt werden müssen, ehe sie durch die ihnen eigentümlichen Reaktionen erkannt werden.

Die Auflösung der Probe geschieht ganz wie auf Seite 34. Ist die Substanz teilweise in Wasser, teilweise in Säuren löslich, so wird man zweckmäßig beide Teile getrennt untersuchen. Es ist dabei zu beachten, daß beim Auflösen eines trocknen Gemisches chemische Umsetzungen stattfinden können.

I. Salzsäuregruppe.

Zu einem Teil der wäßrigen oder salpetersauren Lösung setze man einen Tropfen Salzsäure. Erfolgt ein Niederschlag, so setze man so lange tropfenweise mehr Salzsäure hinzu, als sich der Niederschlag vermehrt. Dann wird der Niederschlag abfiltriert, das Durchgeflossene, das Filtrat, wird untersucht nach II (S. 42).

Der Rückstand wird durch 2—3mal wiederholtes Übergießen mit kaltem Wasser auf dem Filter ausgewaschen, nach Durchbohrung des Filters in ein reines Reagenzglas gespült, mit Wasser gekocht und, wenn nicht vollständige Lösung eingetreten ist, filtriert.

1. Das Filtrat (oder die Lösung) scheidet beim Erkalten glitzernde Kristalle von Chlorblei aus; verdünnte Schwefelsäure fällt aus der kalten über dem Chlorblei stehenden Lösung weißes Bleisulfat, Jodkalium gelbes Bleijodid Blei.

2. Der Rückstand wird auf dem Filter mit heißem Wasser gewaschen und dann über einem reinen Reagenzglase mit Ammoniak übergossen:

a) er löst sich nicht (oder nur teilweise), wird aber schwarz
Quecksilber Hg.

b) er löst sich (ganz oder teilweise); aus der Lösung oder dem Filtrat fällt Salpetersäure weißes Chlorsilber . . Silber.

II. Schwefelwasserstoffgruppe.

Das Filtrat von I oder, falls kein Metall der ersten Gruppe vorhanden war, der mit einem Tropfen Salzsäure versetzte Teil der ursprünglichen Lösung oder auch die salzsaure Lösung der ursprünglichen Substanz werden mit Schwefelwasserstoff behandelt.

Zur Vorprüfung behandle man nur einen kleinen Teil der Lösung mit der 5—10fachen Menge frischen Schwefelwasserstoffwassers; entsteht auch bei mäßigem Erwärmen kein Niederschlag, so untersucht man die Lösung gleich nach III (S. 44). Entsteht ein Niederschlag, so wird in die ganze schwach saure Lösung ein langsamer Strom von Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, bis sie nach dem Umschütteln deutlich danach riecht.

Anm. An dieser Stelle werden häufig Fehler gemacht. Die Lösung darf nicht mehr als 3% freie Säure enthalten, weil sonst einige Sulfide nur unvollkommen ausgefällt werden [vgl. XXXIII, 5]. Da eine entsprechende Verdünnung bei einer stark sauren Lösung unbequem werden würde, so wird diese am besten vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs in einem Porzellanschälchen zur Trockne eingedampft und der Rückstand dann in möglichst wenig Salzsäure gelöst. — Um sich zu vergewissern, daß aus der mit Schwefelwasserstoff behandelten Lösung alle durch ihn fällbaren Metalle wirklich vollständig ausgefällt sind, filtriere man einige Tropfen der Lösung in ein reines Reagenzglas, versetze mit Schwefelwasserstoffwasser und erwärme. Falls noch ein Niederschlag erfolgen sollte, ist das Einleiten von Schwefelwasserstoffgas fortzusetzen.

Der durch Schwefelwasserstoff entstandene Niederschlag ist:

1. weiß von ausgeschiedenem Schwefel; dies deutet auf ein Ferrisalz, Chromat oder Permanganat. Die Lösung wird, ohne sie zu filtrieren, untersucht nach III (S. 44)

2. gelb, braun oder schwarz. Der Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat untersucht nach III (S. 44).

Der Niederschlag wird mit heißem Wasser gut ausgewaschen und, nachdem man die Spitze des Filters mit einem Hölzchen durchbohrt hat, durch Aufspritzen von Wasser in ein untergestelltes Reagenzglas gespült. Nach dem Absetzen wird das überstehende Wasser abgegossen, der Rückstand (siehe folgende Anm.) einige Zeit gelinde mit gelbem Schwefelammonium erwärmt und, falls nicht vollständige Lösung eingetreten ist, abfiltriert. Das Filtrat oder die Lösung in Schwefelammonium wird untersucht nach A.

der Rückstand wird untersucht nach . . . B.

A. Das Filtrat oder die durch Schwefelammonium erhaltene Auflösung wird abgekühlt, stark verdünnt und mit Salzsäure übersättigt. Der dadurch entstehende Niederschlag ist:

a) weiß von ausgeschiedenem Schwefel, herrührend von zersetztem Schwefelammonium. Dies beweist die Abwesenheit von Zinn, Arsen und Antimon.

Anm. Es ist sehr zweckmäßig, nur in einem kleinen besonderen Teil des Niederschlags II die Abwesenheit von Zinn, Arsen und Antimon nachzuweisen, da dann der Hauptteil sogleich nach B in Salpetersäure gelöst werden kann.

b) gelb oder rötlich und kann enthalten Zinn, Arsen oder Antimon. Er wird abfiltriert, gut ausgewaschen und von dem durchbohrten Filter gespült. Man läßt den Niederschlag sich zu Boden senken, gießt die überstehende Flüssigkeit so viel als möglich ab, kocht den Niederschlag mit etwas konz. Salzsäure und filtriert.

α) Der Rückstand ist Arsensulfid; er gibt nach dem Trocknen auf Kohle vor dem Lötrohr Arsengeruch
Arsen.

β) Das Filtrat oder die Lösung wird in einem Porzellanschälchen eingedampft und in möglichst wenig verdünnter Salzsäure gelöst. Diese Lösung wird im Reagenzglas mit Zink behandelt; nach längerer Einwirkung wird das überschüssige Zink entfernt, die ausgeschiedenen Metalle Antimon (schwarz) und Zinn (grau) werden nach dem Dekantieren mit Salzsäure gekocht;

αα) es bleibt ein schwarzer Rückstand, der, nach dem Auswaschen in wenig Königswasser gelöst, mit viel Wasser eine weiße Trübung gibt . . . Antimon.

ββ) die Lösung oder das Filtrat gibt mit Quecksilberchlorid einen weißen Niederschlag und entfärbt Jodlösung Zinn.

B. Die in Schwefelammonium unlöslichen Schwefelmetalle werden mit warmem Wasser gut ausgewaschen, von dem durchbohrten Filter in ein untergestelltes Reagenzglas abgospült und, nachdem das überstehende Wasser abgegossen, mit wenig Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) gekocht. Die Schwefelmetalle lösen sich unter Abscheidung von oben schwimmendem, zusammengeballtem, schmutziggelbem Schwefel vollständig (b), oder es bleibt ein schwarzer oder grauer, pulveriger, rasch zu Boden sinkender Rückstand (a).

a) Der Rückstand wird abfiltriert, ausgewaschen, vom durchbohrten Filter gespült und in möglichst wenig Salzsäure unter Zusatz eines Tropfens Salpetersäure gelöst. Ein in die mit Wasser

verdünnte kalte Lösung getauchtes Kupferspänchen färbt sich weiß. zweiwertiges Quecksilber.

b) Die von dem ausgeschiedenen Schwefel oder von dem schwarzen Rückstand abfiltrierte Flüssigkeit gibt mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und Alkohol einen weißen Niederschlag Blei.

Anm. Die Lösung darf nicht zu viel freie Salpetersäure enthalten, nötigenfalls eindampfen! — Bei größeren Mengen von Blei wird der Hauptanteil schon in der Salzsäuregruppe I gefunden.

c) Das Filtrat von b) oder, falls durch Schwefelsäure kein Niederschlag entstand, die mit Schwefelsäure und Alkohol versetzte Flüssigkeit wird mit möglichst wenig Ammoniak übersättigt; es entsteht dadurch:

a) eine blaue Lösung Kupfer.

β) (mit oder ohne blaue Lösung) ein weißer Niederschlag. Dieser wird abfiltriert, ausgewaschen, durch Übergießen mit einigen Tropfen heißer Salzsäure auf dem Filter gelöst. In der durchfiltrierten Lösung entsteht dann durch Wasser ein weißer Niederschlag Wismut.

γ) eine farblose Lösung; diese oder das farblose Filtrat von β) wird mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt. Ein gelber Niederschlag deutet auf Cadmium.

Anm. Um Cadmium neben Kupfer nachzuweisen, wird die blaue ammoniakalische Lösung tropfenweise bis zur Entfärbung mit Cyankalium versetzt. Schwefelwasserstoff fällt dann nur gelbes Cadmiumsulfid.

Phosphate. Zur weiteren Trennung der Metalle benutzt man die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs in alkalischer Lösung. Da aber beim Neutralisieren der sauren Flüssigkeit auch die Phosphate von Calcium, Baryum und Magnesium gefällt werden, so ist es bei zusammengesetzten Analysen am besten die Phosphorsäure vorher abzuschneiden. Zu diesem Zwecke wird das Filtrat von dem Niederschlag II, wenn durch Ammoniumolybdat in 1—2 Tropfen desselben die Gegenwart von Phosphorsäure nachgewiesen worden ist, mehrmals mit Salpetersäure unter Zusatz von wenig Zinn im Porzellanschälchen eingedampft, und dann die salpetersaure Lösung der Metalle von dem unlöslichen Zinndioxyd und Zinnphosphat abfiltriert und nach III untersucht.

III. Schwefelammoniumgruppe.

Das Filtrat von II oder die mit Salzsäure und Schwefelwasserstoff erfolglos behandelte Lösung wird mit Salmiak und soviel Ammoniak versetzt, daß die Flüssigkeit nach dem Umschütteln noch danach riecht und (gleichgültig ob dadurch ein Niederschlag entstanden oder nicht) so lange tropfenweise Schwefelammonium hinzugefügt, als noch ein Niederschlag entsteht.

Anm. Das Filtrat von II wird gewöhnlich noch mit Schwefelwasserstoff gesättigt sein. Bei Zusatz von Ammoniak entsteht daher Schwefelammonium, das auf die Metalle der Gruppe III einwirkt. Da die Menge des so gebildeten Schwefelammoniums aber nur eine sehr geringe sein kann, wird noch fertiges Schwefelammonium hinzugegeben. Man vermeide einen Überschuß des letzteren.

Der durch Schwefelammonium entstandene Niederschlag wird erwärmt und abfiltriert, das Filtrat untersucht nach IV (S. 46).

Der Rückstand wird durch Übergießen mit heißem Wasser ausgewaschen und auf dem Filter mit möglichst wenig verdünnter Salzsäure (1 Vol. Säure und 5 Vol. Wasser) übergossen. Die durchlaufende Flüssigkeit wird erwärmt und wiederholt auf das Filter zurückgegossen.

1. Auf dem Filter bleibt ein schwarzer Rückstand, der auch bei weiterem Zusatz verdünnter Salzsäure unlöslich ist:

- a) derselbe färbt die Boraxperle blau . . . Kobalt.
- b) nicht blau; er wird ausgewaschen, vom durchbohrten Filter abgespült und in wenig Salpetersäure gelöst; in dieser Lösung bewirkt Soda einen hellgrünen Niederschlag . Nickel.

Anm. Um Kobalt und Nickel nebeneinander zu erkennen, ist der sicherste Weg folgender: Der in Salzsäure unlösliche Rückstand wird in Salpetersäure gelöst, die Flüssigkeit mit Kaliumhydroxyd schwach übersättigt, dann mit Essigsäure angesäuert und eine konz. Lösung von Kaliumnitrit hinzugesetzt. Ein nach einiger Zeit bei gelindem Erwärmen entstehender Niederschlag von Kalium-Kobaltnitrit wird abfiltriert und im Filtrat das Nickel durch Natriumkarbonat nachgewiesen.

2. Die durchfiltrierte Flüssigkeit wird zum Sieden erhitzt, zuletzt unter Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure, um die letzten Spuren Schwefelwasserstoff zu entfernen. Falls der Niederschlag schwarz war, wird tropfenweise mehr Salpetersäure zu der siedenden Flüssigkeit hinzugesetzt, bis die Oxydation des möglicherweise vorhandenen Ferrochlorids zu Ferrichlorid (Gelbfärbung!) beendet ist [IV, β].

Zu der Lösung wird Kaliumhydroxyd im Überschuß gesetzt. Ein bleibender Niederschlag enthält Mangan und Eisen . . A.

Die Lösung oder das Filtrat enthält Zink und Aluminium (und Chrom) B.

A. Der Niederschlag wird abfiltriert und ausgewaschen:

- a) er wird auf dem Filter dunkler; eine kleine Probe davon gibt, mit Soda und Salpeter auf Platinblech geschmolzen, eine grüne Schmelze Mangan.

- b) der größere Teil wird in verdünnter Salzsäure gelöst; in dieser Lösung entsteht durch gelbes Blutlaugensalz ein dunkelblauer Niederschlag Eisen.

B. Das alkalische Filtrat oder die Lösung wird:

a) zu einem Teil mit Salmiak versetzt; ein Niederschlag (nach dem Erwärmen) zeigt Aluminium.

b) zum anderen Teil mit Schwefelwasserstoff behandelt; ein Niederschlag zeigt Zink.

Anm. Die alkalische Lösung kann auch Chrom enthalten. Bei Abwesenheit von Mangan erkennt man es leicht daran, daß ein wenig des Schwefelammoniumniederschlags mit Soda und Salpeter auf dem Platinblech eine gelbe Schmelze gibt, die sich auch mit gelber Farbe in Wasser löst.

IV. Ammoniumkarbonatgruppe.

Das Filtrat vom Niederschlag III oder (falls die vorhergehenden Gruppenreagentien keinen Niederschlag bewirkt hatten) die ursprüngliche mit Salmiak und Ammoniak versetzte Lösung wird unter Erwärmen mit Ammoniumkarbonat versetzt.

Anm. Ist das Filtrat III durch überschüssiges Schwefelammonium stark gelb oder durch Nickel braun gefärbt, so wird es vor dem Zusatz des Ammoniumkarbonats zuerst für sich, dann mit Essigsäure gekocht, von dem ausgeschiedenen Schwefel durch Filtrieren befreit und mit Ammoniak neutralisiert.

Ein entstehender Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat untersucht nach V (S. 46).

Der Rückstand wird gut ausgewaschen, auf dem Filter mit möglichst wenig stark verdünnter Salzsäure gelöst und die durchgehende Flüssigkeit mit sehr verdünnter Schwefelsäure versetzt.

1. Es entsteht sofort ein Niederschlag . . . Baryum.

2. Das Filtrat von diesem Niederschlag, das mit einem Tropfen verd. Schwefelsäure nicht mehr reagiert, wird mit Ammoniak neutralisiert (Geruch!) und mit Ammoniumoxalat versetzt; ein weißer Niederschlag zeigt Calcium.

V. Natriumphosphatgruppe.

Ein kleiner Teil des Filtrats vom Niederschlag IV oder der mit Ammoniumkarbonat ohne Erfolg versetzten Lösung wird mit einem Tropfen Natriumphosphat versetzt. Ein sogleich oder bei verdünnten Lösungen erst nach einigem Schütteln entstehender kristallinischer Niederschlag deutet auf . . . Magnesium.

Der größere Teil des Filtrats vom Niederschlag IV wird, falls die ursprüngliche Substanz in Wasser löslich war, auf die Alkalien untersucht nach VI (S. 47).

VI. Alkaligruppe.

Hat Natriumphosphat in der vorigen Lösung keinen Niederschlag ergeben, fehlt also Mg, so wird der nicht mit Natriumphosphat versetzte größere Teil der Lösung im Porzellanschälchen eingedampft und der Rückstand über freier Flamme oder auf dem Sandbade so lange erhitzt, bis alle Ammoniumsalze verflüchtigt sind. Ein dann bleibender Rückstand färbt die Flamme:

1. violett; er enthält nur Kalium.
2. gelb; er enthält Natrium
und neben diesem vielleicht Kalium.

Anm. 1. Man erkennt das Kalium auch bei Gegenwart von Natrium wenn man die Flamme durch ein Kobaltglas betrachtet, oder indem man die Lösung des Rückstandes mit saurem Natriumtartrat versetzt, wodurch nach einiger Zeit eine Abscheidung des schwerlöslichen sauren Kaliumtartrats erfolgt.

Anm. 2. Hat man mit Hilfe von Natriumphosphat die Anwesenheit von Magnesium erkannt, so kann der geglähte Rückstand Magnesium, Kalium und Natrium enthalten. Er wird dann mit Wasser angerührt und mit Barytwasser versetzt; aus der vom ausgeschiedenen Magnesiumhydroxyd abfiltrierten Lösung wird durch Ammoniumkarbonat überschüssiges Barytwasser als Karbonat gefällt, das Filtrat davon eingedampft, gegläht und ein etwaiger Rückstand wie oben auf Kalium und Natrium untersucht.

3. Zur Untersuchung auf Ammoniak koche man einen Teil der ursprünglichen Substanz mit Kaliumhydroxyd. Durch den Geruch oder feuchtes rotes Lackmuspapier erkennt man, daß Ammoniak entweicht Ammonium.

Dritte Tabelle.

Aufsuchung der Säuren

bei einfachen und zusammengesetzten Substanzen.

Vor der Ermittlung der Säuren ist es wichtig sich gegenwärtig zu halten, welche Verbindungen der gefundenen Metalle in Wasser, oder nur in Säuren oder in keinem von beiden löslich sind. Selbstverständlich darf man nicht auf diejenigen Säuren untersuchen, die man zur Klärung einer trüben wäßrigen Lösung oder zur Auflösung einer in Wasser unlöslichen Substanz selbst hinzugesetzt hat. Man beachte insbesondere folgendes:

Ist die Substanz in Wasser löslich, so wird man nur bei den Alkalimetallen auf alle Säuren untersuchen, bei den übrigen besonders auf Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure. — Salz-

säure ist ausgeschlossen bei den Metallen Ag, dem einwertigen Hg und größeren Mengen von Pb, Schwefelsäure bei Ba, Sr, Pb und größeren Mengen von Ca wegen der Unlöslichkeit (oder Schwerlöslichkeit) der betreffenden Chloride und Sulfate.

Ist die Substanz nicht in Wasser (auch nicht teilweise), wohl aber in Säuren löslich, so fehlen die Alkalien, und es ist das Vorhandensein von Karbonaten, Phosphaten, Boraten, Oxyden und Sulfiden der übrigen Metalle zu vermuten. — Die Oxyde und Sulfide von Ba, Sr, Ca sind im Wasser mehr oder weniger löslich. Vgl. im übrigen die Tabelle auf Seite 51.

In der folgenden Anleitung ist von den seltneren anorganischen und von den organischen Säuren abgesehen.

1. Man übergieße die ursprüngliche Substanz mit Salzsäure und erwärme mäßig. Es entsteht:

a) unter Aufbrausen ein geruchloses Gas . Kohlensäure.

b) ein widerlich riechendes Gas, welches Bleipapier schwärzt (Schwefelwasserstoff); dann ist die Substanz ein Sulfid oder

Schwefelmetall.

Anm. Einige Sulfide sind nur in starker Salpetersäure (HgS nur in Königswasser) löslich unter Entwicklung braunroter Dämpfe und unter Abscheidung von schmutzig gelbem Schwefel, der dabei teilweise zu Schwefelsäure oxydiert wird; prüfe auf diese mit — (?).

c) ein grünliches, stechend riechendes Gas, das Jodkalium-Stärkepapier bläut (Chlor); dann ist die Substanz ein Superoxyd, Chromat oder Permanganat, auch Nitrat.

d) eine gallertartige Ausscheidung; diese deutet auf ein durch Salzsäure zersetzbares Silikat (vgl. Seite 34, Anm. 2).

2. Zu der mit Salzsäure oder Salpetersäure versetzten und stark verdünnten ursprünglichen Lösung füge man Baryumchlorid; ein weißer Niederschlag zeigt Schwefelsäure.

3. Die mit Salpetersäure angesäuerte wäßrige Lösung oder die mit Salpetersäure — nicht Salzsäure — hergestellte Lösung der ursprünglichen Substanz gibt mit Silbernitrat:

a) einen weißen, käsigen Niederschlag, der sich in Ammoniak leicht löst Salzsäure.

b) einen gelblichen Niederschlag, der sich in Ammoniak nicht löst. Die Substanz gibt mit Schwefelsäure und Braunstein erwärmt violette Joddämpfe Jodwasserstoff.

Anm. Enthält die Lösung ein Metall, welches durch Ammoniak gefällt wird, so muß der Silberniederschlag vor dem Zusatz des Ammoniaks gut ausgewaschen werden.

4. Man mische 1 ccm der wäßrigen Lösung mit 5 ccm konz. Schwefelsäure und:

a) setze Kupferdrehspäne zu der Mischung; beim Erwärmen zeigen sich rote Dämpfe von Stickstoffdioxyd.

b) gieße vorsichtig auf die abgekühlte in einem engen Reagenzglase befindliche Mischung eine konz. Lösung von Eisenvitriol; es zeigt sich an der Grenze der beiden Flüssigkeiten ein brauner Ring (Lösung von NO in FeSO_4).

Beide Reaktionen weisen auf Salpetersäure.

5. a) Einige Tropfen der mit Salpetersäure angesäuerten wäßrigen oder der mit Salpetersäure hergestellten Lösung der ursprünglichen Substanz übergieße man mit 5—10 ccm Ammoniummolybdat und erwärme gelinde. Ein gelber Niederschlag deutet auf Phosphorsäure.

b) War die Substanz in Wasser löslich, so kann man auch zu der wäßrigen Lösung nacheinander Salmiak, Ammoniak und einige Tropfen Magnesiumsulfat hinzusetzen. Der weiße, oft erst nach längerem Schütteln entstehende Niederschlag von MgAmPO_4 deutet ebenfalls auf Phosphorsäure.

Anm. Bei zusammengesetzten Analysen muß etwa vorhandenes Arsen vorher durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung ausgefällt werden.

6. Ein wenig der Substanz bringe man mit konz. Schwefelsäure am Platindraht an den Saum der Flamme. Grünfärbung weist auf Borsäure.

7. Treffen keine der vorigen Reaktionen zu, so ist die Substanz wahrscheinlich ein Oxyd.

Ist die zu untersuchende Substanz in Wasser und Säuren unlöslich, so kann man auf folgendem Wege die Säure und damit auch die Metalle finden. Die Probe wird äußerst fein gepulvert und dann

8. mit der fünffachen Menge trockner Soda auf Kohle in der Reduktionsflamme geschmolzen.

a) Die Sulfate von Calcium (Strontium) und Baryum geben kein Metallkorn aber eine Schmelze, die feuchtes Silber schwärzt. — Calciumsulfat ist löslich genug, um auch auf nassem Wege nach der ersten Tabelle bestimmt zu werden.

b) Bleisulfat gibt ein weiches, dehnbares Metallkorn (prüfe es auf Blei!), einen gelben Beschlag von Bleioxyd und eine Schmelze, die feuchtes Silber schwärzt.

c) Silberchlorid und -jodid geben ein dehnbares Metallkorn (prüfe es auf Silber)!; die Schmelze schwärzt feuchtes Silber nicht, gibt aber die Chlor- oder Jodreaktion.

d) Zinnsäure (Zinnstein) und Antimonsäure geben

erstere ein dehnbares, letztere ein sprödes Metallkorn, welche beide von Salpetersäure nicht gelöst, aber in ein weißes Pulver verwandelt wird.

Anm. Besser ist es, die unlöslichen Zinn- und Antimonverbindungen mit einem Gemenge von trockner Soda und Schwefel im Porzellantiegel zu schmelzen, aus der wäßrigen Lösung der entstandenen Sulfosalze durch Salzsäure die Sulfide auszufällen und diese nach Seite 43 zu untersuchen.

9. Die natürlichen oder die stark geblühten künstlichen Oxyde von Eisen, Chrom und Aluminium werden durch Schmelzen mit der 10fachen Menge von saurem Kaliumsulfat im Platintiegel in die löslichen Sulfate verwandelt und die Metalle nach der ersten (S. 36) oder zweiten (S. 41) Tabelle bestimmt.

10. Die Silikate, die nicht von Salzsäure zersetzt werden, ebenso Siliciumdioxid werden mit der vierfachen Menge von trockenem Natrium-Kaliumkarbonat im Platintiegel 15 Minuten lang geschmolzen, die Schmelze im Porzellanschälchen mit Salzsäure behandelt und die Lösung mehrmals mit Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Zuletzt wird in verdünnter Salzsäure gelöst, von der unlöslich gewordenen Kieselsäure abfiltriert und das Filtrat nach der zweiten Tabelle (S. 41) auf die Metalle (Alkalien ausgenommen) untersucht. — Um auf die Alkalien (neben den anderen Metallen) prüfen zu können, wird ein zweiter Teil der Probe im Platinschälchen mit Schwefelsäure und reiner Fluorwasserstoffsäure auf dem Wasserbade erwärmt, wodurch alles Silicium als flüchtiges SiF_4 entfernt wird; die als Sulfate zurückbleibenden Metalle werden ebenfalls nach der zweiten Tabelle (S. 41) untersucht.

11. Calciumfluorid gibt mit konz. Schwefelsäure im Platintiegel erwärmt stechend riechende, rauchende Dämpfe, die Glas ätzen.

Bei Legierungen fällt selbstverständlich die Untersuchung auf Säuren fort; sie werden mit Salpetersäure behandelt. Entsteht dabei ein weißer Niederschlag von Metazinn- und Antimonsäure, so wird das Ganze im Porzellanschälchen auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, darauf mit etwas Salpetersäure erwärmt und filtriert. Der Rückstand wird ausgewaschen, in Schwefelammonium gelöst und nach Seite 43 auf Zinn und Antimon geprüft. Das Filtrat enthält die Nitrats der anderen Metalle und wird nach der zweiten Tabelle (S. 41) untersucht.

In der folgenden Tabelle sind die Löslichkeitsverhältnisse der wichtigeren Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor, Jod und den häufiger vorkommenden Säuren zusammengestellt. Es bedeutet:

- 1 In Wasser löslich.
 2 In Wasser unlöslich, in Salz- oder Salpetersäure löslich.
 3 In Wasser und Säure unlöslich.
 1-2 In Wasser schwer, in Säuren leicht löslich.
 1-3 In Wasser und Säuren schwer löslich.
 2-3 In Wasser unlöslich, in Säure schwer löslich.
 Anm. Über das Verhalten der Kieselsäure vgl. Seite 34 und 50.

	K	Na	NH ₄	Ba	Sr	Ca	Mg	Al	Mn	II Fe	III Fe	Co
Sauerstoff . . .	1	1	1	1	1	1-2	2	2	2	2	2	2
Schwefel . . .	1	1	1	1	1	1-2	2		2	2		2
Chlor	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Jod	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		1
Schwefelsäure . .	1	1	1	3	3	1-3	1	1	1	1	1	1
Salpetersäure . .	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Kohlensäure . . .	1	1	1	2	2	2	2		2	2		2
Phosphorsäure . .	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Arsenige S. . . .	1	1	1	2	2	2	2			2	2	2
Chromsäure . . .	1	1	1	2	1-2	1-2	1	2	1		1	2
Borsäure	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Oxalsäure	1	1	1	2	2	2	2	2	2	1-2	1-2	2

	Ni	Zn	Cd	Pb	Cu	Bi	Hg	Ag	III Cr	Sn	As	Sb
Sauerstoff . . .	2	2	2	2	2	2	2	2	2u.3	2u.3	1-2	2
Schwefel	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Chlor	1	1	1	1-3	1	2	1u.3	3	1u.3	1	1	2
Jod	1	1	1	1-3			2	3		1	1	
Schwefelsäure . .	1	1	1	3	1	2	2	1	1			2
Salpetersäure . .	1	1	1	1	1	2	1	1	1			
Kohlensäure . . .	2	2	2	2	2	2	2	2				
Phosphorsäure . .	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
Arsenige Säure . .	2	2	2	2	2	2	2	2				
Chromsäure . . .	2	2	2	2	2	2	2	2				2
Borsäure	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
Oxalsäure	2	2	2	2	2	2	2	2	1	2	2	

Die gebräuchlichen Reagentien.

Die Mischungsverhältnisse, die nur annähernd einzuhalten sind, sind in Gewichtsteilen des kristallisierten Salzes auf 100 Gewichtsteile Wasser angegeben.

Auf den einzelnen Arbeitsplätzen stehen:

- 1) Schwefelsäure konz. (sp. Gew. 1,84), 2) Schwefelsäure verd.

4*

(sp. Gew. 1,22 mit 30 % H_2SO_4), 3) Salzsäure (sp. Gew. 1,12 mit 24 % HCl), 4) Salpetersäure (sp. Gew. 1,2 mit 33 % HNO_3), 5) Ammoniak (10 % NH_3), 6) Kali- oder Natronlauge (15 % KOH), 7) Ammoniumkarbonat (20:100, dazu 20 ccm konz. Ammoniak), 8) Natriumkarbonat (30:100), 9) Natriumphosphat (10:100), 10) Baryumchlorid (5:100).

Zu gemeinsamem Gebrauche stehen in einem besonderen Fach: 11) Silbernitrat (3:100), 12) Kaliumdichromat (10:100), 13) Jodkalium (3:100), 14) Bleiacetat (5:100), 15) Salmiak (30:100), 16) Gipslösung, 17) Ammoniumoxalat (5:100), 18) Kaliumferrocyanid (5:100), 19) Kaliumferricyanid (5:100), 20) Kaliumsulfocyanat (5:100), 21) Saures weinsaures Natrium (konz. frische Lösung), 22) Quecksilberchlorid (5:100), 23) Ammoniummolybdatlösung (man löse 6 g des Salzes in 50 ccm Wasser, gieße die Lösung zu 75 ccm Salpetersäure (1,2) und verdünne diese Vorratslösung jedesmal auf das Zehnfache), 24) Magnesiumsulfat (10:100 mit 5 Salmiak), 25) Ferrosulfat (konz. Lösung mit ein paar Tropfen Schwefelsäure und etwas zusammengerolltem Eisendraht), 26) Gerbsäure (frische Lösung), 27) Indigolösung, 28) Lackmustinktur, 29) Alkohol (95 %) und von festen Reagentien: 30) Borax, 31) Phosphorsalz, 32) trockne Soda, 33) Salpeter u. a. m.

Anhang.

A. Quantitative Übungen.¹⁾

1. Bestimmung des Kristallwassers im Gips, Kupfervitriol, Baryumchlorid, Manganochlorid, gelbem Blutlaugensalz, Bittersalz. Man wäge ca. 20 g der lufttrocknen Kristalle in einem gewogenen Porzellantiegel von 6 cm oberem Durchmesser ab und erhitze, indem man den Tiegel mit aufgelegtem Deckel etwa 3 cm über eine 2 cm hohe Bunsenflamme stellt, bis zur Gewichtskonstanz (ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde). Bei Kupfervitriol und Bittersalz steigere man zuletzt die Temperatur etwas, doch darf der Boden des Tiegels nicht rotglühend werden. — Bei Kristallsoda, Glaubersalz (beide in ganz frischen Kristallen), Natriumacetat erhitze man ohne Deckel längere Zeit vorsichtig auf dem Wasserbade oder Sandbade und dann erst auf freiem Feuer mit dem Deckel wie vorher.

Anm. Aus dem Gewichtsverlust der Substanz ist zu berechnen, wieviel Molekel Kristallwasser auf eine Molekel des wasserfreien Salzes kommen, und schließlich ist der aus den Versuchszahlen berechnete Wassergehalt mit dem aus der Formel berechneten theoretischen Wert in Prozenten zu vergleichen und so der Versuchsfehler festzustellen.

Beispiel: Tiegel und Gips wog	55,70 g
Tiegel allein wog	35,49 g
Nach dem Glühen wog Tiegel + gebranntem Gips	51,45 g
Daher ungebrannter Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)	20,21 g
gebrannter Gips (CaSO_4)	15,96 g
Glühverlust (H_2O)	4,25 g

$$\text{Aus der Proportion: } \frac{\text{CaSO}_4}{x\text{H}_2\text{O}} = \frac{136}{x \cdot 18} = \frac{15,96}{4,65}$$

berechnet sich $x = 2,01$; der Gips hat also zwei Molekel Kristallwasser.

Aus der Formel $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ berechnen sich 20,93% H_2O

Der Versuch ergab 21,03% „

Versuchsfehler + 0,1%

2. Stelle in derselben Weise, wie bei der Kristallsoda, durch Glühen im Porzellantiegel folgende Salze dar: Aus Natrium- und Kaliumbikarbonat die normalen Salze, aus Natriumphosphat (in frischen Kristallen) und dem lufttrocknen gefällten Magnesiumammoniumphosphat (siehe S. 56) die Pyrophosphate, aus

¹⁾ Zu den folgenden Arbeiten, die z. T. neben den qualitativ-analytischen Übungen von den Schülern angestellt werden, benutze man eine Waage, die bei 200 g Belastung noch 1 cg anzeigt, am besten mit dg-Reiter; daher ist meist mit Substanzmengen von 10–30 g zu arbeiten.

dem primären **Kaliumphosphat** und dem **Phosphorsalz** die Metaphosphate. — Für die beiden letzteren Versuche benutze man einen Platintiegel.

3. Wieviel Prozent **gebrannten Kalk** erhält man durch Glühen von Marmor? Man glühe 10–12 g Marmor in erbsengroßen Stücken in einem Platintiegel im Hempelschen oder Rößlerschen Gasofen $\frac{1}{2}$ bis eine Stunde lang.

4. Wieviel **Kochsalz** erhält man aus Kristallsoda? Man löse etwa 25 g der frischen Kristalle in einem $\frac{1}{4}$ l-Kolben, setze allmählich Salzsäure bis zur sauren Reaktion hinzu, erhitze zum Kochen, bringe die Lösung schließlich in einer gewogenen Porzellanschale (8 cm Durchmesser) auf dem Wasserbade zur Trockne und wäge die Schale mit dem Rückstand. — Ebenso bestimme man, wieviel Nitrat man aus Kristallsoda, wieviel Chlorid man aus essigsaurem Natrium erhält. — Sehr gut eignet sich als Ausgangspunkt reines Kalium- und Natriumbikarbonat. — Benutze dasselbe Verfahren zur Bestimmung des Gehalts von Natron- und Kalilauge und des Ammoniaks, indem diese mit Salzsäure oder Salpetersäure neutralisiert werden, ferner der Salzsäure, die mit Ammoniak zu versetzen ist. — Stelle ebenso die Nitrate von Baryum aus Baryumkarbonat, von Blei aus dem Metall und dem Oxyd, von Silber aus dem Metall dar, indem diese in etwas mehr als der berechneten Menge Salpetersäure gelöst werden; ferner Sublimat und Kupferchlorid aus den Metallen und Königswasser, Calciumacetat aus Marmor und Essigsäure.

Anm. Beim Auflösen des Marmors in Essigsäure bleibt häufig ein beträchtlicher Rückstand von Calcium-Magnesiumkarbonat (Dolomit) oder von Silikaten, die auf gewogenem Filter abfiltriert, und deren Gewicht, nachdem es durch Wägen mit dem getrockneten Filter bestimmt ist, von dem des angewandten Marmors abzuziehen ist.

5. **Oxydation von Zinn, Kupfer, Zink und Eisen.** Man übergieße etwa 10 g der Metalle in einem Erlenmeyerkolben von 250 ccm Inhalt mit der berechneten Menge Salpetersäure (sp. Gew. 1,2), bringe den ganzen Inhalt nach beendeter Reaktion in eine gewogene Porzellanschale von ca. 10 cm Durchmesser, verdampfe darin zuerst auf dem Wasserbade zur Trockne und erhitze dann im Abzuge vorsichtig auf dem Sandbade oder auf dem Gasofen, bis keine roten Dämpfe mehr entweichen. Nach dem Abkühlen wird die Schale mit den Oxyden gewogen. — Unter Berücksichtigung ihrer Wertigkeit ist das Atomgewicht der Metalle bezogen auf O = 16 zu berechnen.

6. **Reduktion des Kupferoxyds durch Wasserstoff.** Statt des gewöhnlich gebrauchten Roseschen Tiegelns nimmt man besser ein kurzes 20 cm langes und innen 8 mm weites Rohr von schwer

schmelzbarem Glase, wiegt dasselbe ohne und mit dem geglühten Kupferoxyd (etwa 8 g), das sich zwischen zwei Asbestpfropfen befindet, und leitet dann das durch Silbernitrat gewaschene und durch Schwefelsäure getrocknete Wasserstoffgas darüber während das Rohr unter dem Kupferoxyd durch einen Flachbrenner erhitzt wird. Noch instruktiver ist es, wenn man das gebildete Wasser in einem gewogenen Chlorcalciumrohre auffängt, da man dann zugleich die Zusammensetzung des Wassers erhält. — In derselben Weise reduziere man Eisenoxyd, Nickeloxydul, Cuprooxyd.

7. Fällung von Chlorsilber. Man löse etwa 6 g Kochsalz oder reines Steinsalz in einem 15 cm hohen Becherglase in 200 ccm Wasser, füge einige Tropfen Salpetersäure hinzu, erwärme zum Sieden und setze dann unter Umrühren etwas mehr als die berechnete Menge Silbernitrat hinzu, die man vorher in einem Becherglase in 100 ccm heißem Wasser gelöst hatte. Man lasse absitzen, überzeuge sich durch einen Tropfen Silbernitrat von der Vollständigkeit der Fällung, filtriere dann durch ein gewogenes Filter von 15 cm Durchmesser, wasche gut aus (Probe?), lasse den Niederschlag erst im Trichter bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 100° (auf dem Filter in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade) bis zur Gewichtskonstanz trocknen und wäge den Niederschlag mit dem Filter. Aus dem so bestimmten Gewicht des Chlorsilbers berechne man den Chlorgehalt des Steinsalzes und vergleiche diesen Wert mit dem theoretischen.

Anm. Wenn man aus dem Filtrat und den Waschwässern durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das überschüssige Silber als Sulfid ausfällt und die von diesem abfiltrierte Lösung eindampft, erhält man schließlich den ganzen Natriumgehalt des Steinsalzes als Natriumnitrat.

Ebenso bestimme man Chlor, Brom und Jod in Chlor-, Brom- und Jodkalium oder in anderen Chloriden und Bromiden, z. B. in selbst dargestelltem Kupferchlorid, Eisenchlorür, Baryumchlorid, Manganochlorid, Sublimat. Ferner bestimme man auch das Silber in Legierungen und Erzen durch Fällen der heißen salpetersauren Lösung mit heißer Salzsäure.

Anm. Eine größere Menge (20—30 g) des so angesammelten reinen Chlorsilbers benutze man zur quantitativen Darstellung von Silbernitrat. Man bringe es in einen gewogenen Porzellantiegel, erhitze es darin bis grade zum Schmelzen, wäge es genau, gieße ein wenig verdünnte Salzsäure darauf und stelle eine kleine Stange Zink hinein. Nach mehrstündiger Einwirkung nimmt man das Zink heraus, gießt das Zinkchlorid von dem reduzierten Silber ab, wäscht dieses durch Dekantieren mit sehr verdünnter Salzsäure, zuletzt mit dest. Wasser vollständig aus, bringt das sich leicht vom Tiegel lösende Silber in einen Kolben und verfährt wie bei 4. Bleibt bei dem Auflösen in Salpetersäure ein Rückstand (Chlorsilber), so ist dieses auf einem gewogenen Filter abzufiltrieren und seine Menge von der des ursprünglichen Chlorsilbers abzuziehen.

7a. Fällung von Metallen. In die Lösungen von Silbernitrat, Kupfersulfat oder -chlorid, Bleinitrat oder -acetat, Zinnsalz, die 6–10 g der Metalle enthalten, wird eine Stange Zink (ca. 20 g) mit ein paar Tropfen Salzsäure gebracht. Nach einigen Tagen wird nach Entfernung des überschüssigen Zinks das ausgefällte Metall auf ein gewogenes Filter gebracht, mit sehr verdünnter Salzsäure (prüfe das Waschwasser mit Ammoniak und Schwefelammonium auf Zink), zuletzt mit Alkohol gewaschen und schnell getrocknet und gewogen.

8. Fällung von Baryumsulfat aus Sulfaten. Etwa 15–20 g der Sulfate werden in Wasser gelöst, die Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert und zum Kochen erhitzt. Dann wird nur wenig mehr als die berechnete Menge Baryumchlorid in einem Becherglase in heißem Wasser gelöst und diese Lösung langsam an einem Glasstabe in die erste heiße Lösung hineingegossen. Man lasse den Niederschlag sich setzen, dekantiere, gieße wieder heißes Wasser auf und bringe den Niederschlag auf ein gewogenes, dichtes Filter, wo er mit heißem Wasser völlig ausgewaschen wird, bis das Filtrat nicht mehr mit Silbernitrat reagiert. Trocknen und Wägen geschieht wie bei 7. — Ebenso fälle man Baryum aus gelösten Baryumverbindungen mit der entsprechenden Menge heißer verdünnter Schwefelsäure.

9. Fällung von Bleisulfat. 12–15 g Bleinitrat oder -acetat werden in 200 ccm Wasser gelöst, und nach und nach ein gleiches Volumen verdünnter Schwefelsäure (1 Volumen Schwefelsäure und 6 Volumen Wasser) unter gutem Umrühren in der Kälte hinzugegossen. Man läßt absitzen, dekantiert, bringt den Niederschlag auf ein gewogenes Filter, wäscht mit einer einprozentigen Schwefelsäure und zuletzt mit einer Mischung von 3 Vol. Wasser und 1 Vol. Alkohol (96 %) bis zur vollständigen Entfernung der Schwefelsäure, trocknet und wägt wie beim Chlorsilber. — Ebenso stelle man Bleisulfat her aus metallischem Blei oder einer Bleilegierung, indem man diese zuerst in der berechneten Menge verdünnter Salpetersäure löst.

10. Fällung von Ammoniummagnesiumphosphat. 15 g Bittersalz werden in 300 ccm Wasser gelöst und etwas Salmiaklösung und Ammoniak hinzugegeben. Entsteht durch Ammoniak ein Niederschlag, so wird dieser durch mehr Salmiak wieder gelöst. Dann wird in der Kälte unter Umrühren (dabei die Wände nicht berühren!) allmählich etwas mehr als die berechnete Menge Natriumphosphat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{HO}$) hinzugegeben, das man vorher in 100 ccm Wasser unter Zusatz von 50 ccm Ammoniak gelöst hatte. Nach 24 stündigem Stehen bringt man den Nieder-

schlag auf ein gewogenes Filter, wäscht mit verdünntem Ammoniak (1 Vol. 10%iges Ammoniak auf 4 Vol. Wasser) vollständig aus und trocknet bei gewöhnlicher Temperatur. Der lufttrockene Niederschlag hat die Zusammensetzung $\text{MgAmPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (siehe S. 53, 2). — Umgekehrt fällt man aus einem löslichen Phosphat (z. B. $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, KH_2PO_4 oder $\text{NaAmHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) durch Zusatz von Magnesiumsalz in geringem Überschuß bei Gegenwart von Salmiak und Ammoniak die gesamte Phosphorsäure aus. Man benutzt zur Fällung eine Lösung, die in 100 ccm 10 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (oder 12 g Bittersalz), 20 g Salmiak und 40 ccm 10%iges Ammoniak enthält, und verfährt im übrigen wie vorher.

11. Darstellung der Karbonate von Calcium, Baryum, Strontium. Die salzsauren oder salpetersauren Lösungen von Calcium (Baryum und Strontium) werden mit Ammoniak neutralisiert, dann mit einer Mischung von Ammoniak und Ammoniumkarbonat versetzt, so lange noch ein Niederschlag erfolgt; nach längerem Stehen an einem warmen Orte wird der Niederschlag auf ein gewogenes Filter gebracht, mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen und an der Luft, zuletzt bei 100° getrocknet.

12. Darstellung von Calciumoxalat. Die Lösung des Kalksalzes (z. B. einer gewogenen Menge Kalkspat in Salzsäure) wird mit Ammoniak neutralisiert, zum Sieden erhitzt und mit einer heißen Lösung von Ammoniumoxalat ($\text{Am}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) versetzt, solange noch ein Niederschlag erfolgt; nach 24 Stunden dekantiert man, gießt wieder heißes Wasser auf und sammelt den Niederschlag auf gewogenem Filter; er zeigt so nach vollständigem Auswaschen und Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

13. Darstellung von Cuprooxyd. 30 g Kupfervitriol werden in 300 ccm Wasser gelöst, mit einer Lösung von 10 g Stärkezucker (oder Invertzucker) versetzt und zur heißen Mischung unter Umrühren eine heiße Lösung von 20 g Natriumhydroxyd gegeben. Es bildet sich erst ein grüner, dann gelber Niederschlag (CuOH), der bei weiterem Erhitzen in das rote Cuprooxyd übergeht. Dieses wird nach dem Absetzen dekantiert, auf ein gewogenes Filter gebracht, mit heißem Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

14. Darstellung der Sulfide von Quecksilber, Silber und Cadmium. 20 g Sublimat, in 300 ccm warmem Wasser gelöst, werden mit mehr als der berechneten Menge von farblosem Ammoniumhydrosulfid einige Zeit auf dem Wasserbade digeriert. Der sich schnell absetzende Niederschlag wird auf ein gewogenes Filter gebracht, mit kaltem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. —

Cadmium- und Silbersalze werden erst mit Ammoniak im Überschuß und dann in der Kälte mit farblosem Schwefelammonium versetzt; sonst wie vorher.

In ähnlicher Weise lassen sich noch eine Menge Darstellungen angeben, bei welchen die quantitativen Verhältnisse leicht beobachtet werden können, z. B. Bleijodid aus Bleiacetat und Jodkalium, Bleichromat aus Bleiacetat oder -nitrat und Kaliumdichromat, Silberphosphat aus Silbernitrat und sekundärem Natriumphosphat (6 AgNO_3 und $3 \text{ Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{ aq}$), Silber- und Quecksilberoxyd durch Fällung der neutralen Salze mit kohlenstofffreier Kalilauge (letztere Fällung ist nicht ganz vollständig). Auch leichtere Trennungsaufgaben sind auszuführen, z. B.: Wieviel Bleisuperoxid erhält man aus ca. 30 g Mennige mit Salpetersäure und wieviel Bleinitrat beim Eindampfen des Filtrats? Wieviel Zinn-dioxyd und Bleinitrat erhält man aus Weichlot und wieviel Chlorsilber und Kupferoxyd (oder Kupfer) aus Werksilber? Wieviel Calciumoxalat und Magnesiumammoniumphosphat erhält man aus Dolomit, wieviel SiO_2 und NaCl aus Wasserglas?

15. Litergewicht des Sauerstoffs. Ein schwer schmelzbares Glühröhrchen von 15 cm Länge und 10 mm äußerem Durchmesser wird mit einem kleinen Pfropfen Asbest genau gewogen (a); dann bringt man ungefähr 1,3 g Kaliumchlorat und weiter oben den Asbestpfropfen in das Röhrchen und wiegt wieder genau (b). Darauf wird das Röhrchen in einen Halter eingespannt und durch einen engen Schlauch mit einem engen Gasentwicklungsrohr verbunden, das in einer pneumatischen Wanne unter ein Meßrohr von 400 ccm oder einen umgekehrten $\frac{1}{2}$ l-Mischzylinder taucht. Wenn nach dem vorsichtigen Erhitzen des Kaliumchlorats kein Sauerstoff mehr entweicht, wird das Gasentwicklungsrohr aus dem Wasser genommen, das Volumen des Sauerstoffs, seine Temperatur, der Barometerstand, die Höhe der absperrenden Wassersäule, die Tension des Wasserdampfes verzeichnet und daraus sein Volumen bei 0° und 760 mm berechnet (V_0). Zuletzt wägt man das Glühröhrchen (c); dann ist $b - c$ das Gewicht dieses Volumens, woraus das Litergewicht berechnet wird. — Sehr gut läßt sich der Versuch mit der Darstellung größerer Mengen Sauerstoff verbinden. Man vermische ca. 30 g KClO_3 mit 8 g trockenem Braunstein, schütte das Gemisch in einen Rundkolben von 100 ccm Inhalt, bringe in dessen Hals einen losen Asbestpfropfen, versehe ihn mit einem kurzen weiten Ableitungsrohr und leite das beim Erhitzen auf einem Drahtnetz sich entwickelnde Gas durch einen weiten Schlauch in einen großen ca. 10 l fassenden, eingeteilten Gasbehälter. Ist die Gasentwicklung zu stark, so ist die Flamme auf kurze Zeit zu entfernen. Die

Differenz der Gewichte des Kolbens vor und nach dem Erhitzen gibt das Gewicht des gemessenen Sauerstoffs an.

Anm. Bei Anwendung geringerer Mengen von Kaliumchlorat (0,3 g), die auf der chemischen Wage genau abzuwiegen sind, erhält man mit einem Nitrometer von 100 ccm Inhalt schneller genaue Resultate.

16. Wieviel ccm Wasserstoff erhält man mit bestimmten Mengen Magnesium, Zink, Aluminium, Eisen. Man bringt die nötige Menge verdünnter Salz- oder Schwefelsäure in einen Erlenmeyer-Kolben von 100 ccm, der mit einem Gummistöpsel und Gasableitungsrohr versehen ist. Am inneren Ende des letzteren ist ein Platindraht angeschmolzen, so daß man die Metalle daran aufhängen und bei einer bestimmten Neigung in die Säure fallen lassen kann. Findet die Reaktion unter beträchtlicher Erwärmung statt, so muß zuletzt ein Ausgleich der Temperaturen im Zersetzungs- und Meßgefäß möglich sein. Dies ist leicht, wenn das Gas oben in die Meßröhre (Nitrometer, Meßglocke) eintritt; wenn es von unten aufsteigt, so kann man auf das Ende des Einleitungsrohres einen Schlauch oder eine Glasröhre befestigen, deren Mündungen zum Schluß in das Gasvolumen tauchen und die vor dem Ablesen entfernt werden. Hat man eine Meßröhre von 400 ccm, so nehme man nicht mehr als 0,4 g Magnesium, 0,3 Aluminium, 1,1 g Zink, 0,9 g Eisen. Von Magnesiumband, dünnem Eisen-, Aluminium- und Zinkdraht kann man ein größeres Stück abwägen, seine Länge bestimmen und für jeden Versuch ein entsprechend langes Stück nehmen. — Calciummetall, Natriumamalgam, Eisenpulver, Zinkstaub, Calciumcarbid (für Acetylen) werden mittels einer kleinen Papierlüte oder eines Glaseimerchens aufgehängt.

16a. Um Kohlendioxyd (aus Karbonaten mit Säuren) volumetrisch zu bestimmen, kann man sich desselben Verfahrens bedienen, nur muß man das Gas von oben in eine mit Niveaugefäß versehene Meßflasche einleiten, nachdem auf das Sperrwasser eine Schicht Paraffinöl gebracht ist.

Anm. Leichter bestimmt man die Menge des entweichenden CO_2 durch den Gewichtsverlust des Entwicklungsapparates. Das gewogene Karbonat wird in einen breiten Erlenmeyer-Kolben von 150 ccm gebracht, durch einen ca. 50 ccm Säure fassenden Tropftrichter die Säure allmählich hinzugetropft und das entweichende CO_2 durch ein schräg aufwärts gerichtetes Chlorcalciumrohr getrocknet. Zuletzt wird die Flüssigkeit in dem Kolben durch eine ganz kleine Flamme bis nahe zum Sieden erwärmt und etwas Luft durch den Apparat gesaugt. — In demselben Apparat kann man den Gehalt einer Braunsteinprobe bestimmen. Man bringt in den trockenen Kolben den fein gepulverten genau abgewogenen Braunstein (ungefähr 5 g) und dazu 8 g Oxalsäure; dann füllt man den Trichter mit 50 ccm einer 15%igen Schwefelsäure, bestimmt das Gewicht des Apparates und läßt die Säure langsam auf das Gemenge tropfen.¹⁾

¹⁾ Das in der 13. Auflage angegebene Verfahren bedingt einen geringen Verlust an CO_2 .

17. Der Sauerstoffgehalt der Luft läßt sich am einfachsten mit dem Nitrometer bestimmen. Man versetze eine Lösung von Pyrogallussäure (1 : 3) mit dem 6 fachen Vol. einer konz. Kalilauge (1 : 1), lasse diese Mischung langsam in das abgemessene Luftvolumen tropfen und verdränge zuletzt die Lauge durch dest. Wasser. — Ebenso messe man den Sauerstoff in elektrolytisch entwickeltem Knallgas, im technischen Sauerstoff, in der Wasserluft, in der Atemluft, nachdem zuvor nötigenfalls das Kohlendioxyd durch ein paar Tropfen Kalilauge beseitigt ist.

18. Kohlendioxyd in Gasgemischen wird ebenfalls im Nitrometer durch Absorption mit konz. Kalilauge bestimmt. Wieviel Kohlendioxyd und -monoxyd ist in dem Gasgemisch, welches beim Erwärmen von kristallisierter Oxalsäure mit konz. Schwefelsäure erhalten wird?

19. Wieviel Stickoxyd erhält man aus einem Nitrat durch Reduktion mit Ferrochlorid und Salzsäure? Ein Erlenmeyer-Kolben von 150 ccm ist mit Tropftrichter und Gasableitungsrohr versehen, das in eine mit 10 %iger ausgekochter Natronlauge gefüllte größere Glasschale taucht. In den Kolben werden durch den Tropftrichter ca. 70 ccm konz. stark salzsaure Ferrochloridlösung gebracht, dann bei geschlossenem Trichter zu lebhaftem Sieden erhitzt, so daß durch den Wasserdampf alle Luft aus dem Apparat ausgetrieben wird. Darauf werden durch den Trichter 10 ccm einer entsprechenden Nitratlösung (z. B. 4 g KNO_3 zu 100 ccm gelöst) zu dem Ferrochlorid fließen gelassen, zweimal mit je 5 ccm Salzsäure (1,12) nachgespült und bei geschlossenem Trichter so lange gekocht, als noch Blasen von NO in das schon vorher übergeschobene, ebenfalls mit Natronlauge gefüllte Meßrohr von 100 ccm aufsteigen. Ist das nicht mehr der Fall, so wird das Gasentwicklungsrohr aus der Natronlauge genommen, die Flamme entfernt, das Meßrohr in einen Zylinder mit reinem Wasser gebracht und das Volumen des Stickoxyds nebst Temperatur und Barometerstand nach einiger Zeit abgelesen.

20. Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer. Es ist empfehlenswert eine größere Birne von 100 ccm Inhalt zu wählen. Mit Chloroform (0,24 g) und Benzol (0,16 g), die auf der chemischen Wage genau abgewogen werden, erhält man in Wasserdampf leicht gut stimmende Resultate. Man kann sich kleine Glasröhrchen herrichten, die bis zu einer eingeritzten Marke eine bestimmte Menge dieser Flüssigkeiten fassen und die während der Vorbereitungen mit einem Korkstopfen verschlossen sind, nachher aber offen in die erhitzte Birne geworfen werden.

B. Maßanalyse.¹⁾

21. $\frac{1}{2}$ Normaloxalsäure. Es wird eine viertel Grammolekel von reiner kristallisierter Oxalsäure $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ in den Litermeßkolben gebracht, in ca. $\frac{3}{4}$ Liter dest. Wasser gelöst und nach dem Umschütteln die Lösung bis zur Marke aufgefüllt und wieder geschüttelt. — Es empfiehlt sich bei allen Säuren und Laugen mit $\frac{1}{2}$ N.- oder $\frac{1}{10}$ N.-Lösungen zu arbeiten.

22. $\frac{1}{2}$ Normalkalilauge. Etwa 35 g reines Kaliumhydroxyd, das gegen 15 % Wasser enthält, wird in einem Mischzylinder mit dest. Wasser zu 1 Liter gelöst, die Lösung mit 10 g frisch gelöschtem Kalk (aus gebranntem Marmor) mehrmals tüchtig geschüttelt und 24 Stunden zum Absitzen stehen gelassen. Die klare, wenig stärker als $\frac{1}{2}$ normale Lauge wird in einen $\frac{1}{2}$ Literkolben bis zur Marke abgegossen oder hineinfltriert; davon werden mit einer Pipette 25 ccm in ein Becherglas zu verdünnter Lackmuslösung gebracht und mit der $\frac{1}{2}$ N.-Oxalsäure bis zur Rotfärbung titriert. Werden hierzu z. B. 26,13 ccm gebraucht, so müssen zu den zurückgebliebenen 475 ccm der Lauge noch $19 \cdot 1,13 = 21,47$ ccm dest. Wasser aus einer Bürette hinzugegeben werden, um nach dem Umschütteln eine $\frac{1}{2}$ N.-Kalilauge zu erhalten.

23. $\frac{1}{2}$ Normalammoniak und $\frac{1}{2}$ Normalsäuren. Man bestimme aus dem Prozentgehalt an NH_3 , der nach dem spez. Gewicht in der Tabelle gefunden wird, die Menge Ammoniaklösung, die eine halbe Grammolekel NH_3 enthält, gebe etwas mehr als die berechnete Menge in einen Litermeßkolben, fülle mit dest. Wasser bis zur Marke auf und korrigiere durch Titrieren mit $\frac{1}{2}$ N.-Oxalsäure wie vorher. Genau ebenso verfähre man mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure, indem man zur Korrektur mit $\frac{1}{2}$ Normalkalilauge oder $\frac{1}{2}$ N.-Ammoniak titriert.

Man benutzt die $\frac{1}{2}$ Normalsäuren zum Titrieren von Kalium- und Natronlauge, von Ammoniak, von Kalk- und Barytwasser und den entsprechenden Karbonaten, auch von Wasserglas, Seife und von kristallisiertem Borax, der ebenso wie die wasserfreie Soda eine gute Kontrolle für die richtige Einstellung der Normalsäuren erlaubt. Mit den Normallaugen mißt man außer den oben erwähnten Säuren auch noch Ameisensäure, Essigsäure, Weinsäure; ebenso saures Kalium- und Natriumsulfat, saures Kalium-

¹⁾ Über die notwendige, aber doch kaum im Laboratoriumsunterricht vorzunehmende Prüfung der Meßgeräte vgl. u. a. J. Wagner, Allgemeine Fehlerquellen der Maßanalyse. Leipzig 1898.

oxalat, Weinstein u. a. Sind die zu untersuchenden Säuren und Laugen sehr konzentriert, so bringe man 5—10 ccm davon in einen 100—200 ccm Meßkolben, fülle bis zur Marke auf und nehme nach dem Umschütteln von der so verdünnten Lösung 10—25 ccm zu einer Untersuchung. Von Kalkwasser nehme man 100 ccm. Aus einigen neutralen Salzen CuCl_2 , CuSO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, HgCl_2 kann die Säure durch H_2S freigemacht und nach dem Filtrieren des Sulfids durch N.-Lauge bestimmt werden. Bei anderen kann durch überschüssige titrierte Lauge oder Karbonat das Metall gefällt und der Überschuß mit N.-Säure zurücktitriert werden. Lehrreich ist es, bei umkehrbaren Prozessen (Wirkung von H_2S auf neutrales ZnSO_4 , Bildung von Aethylacetat aus $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ und Alkohol) den Verlauf der Reaktion durch Titrieren der freien Säuren zu verfolgen.

Von den vielen Indikatoren für Neutralisationsanalysen sollen nur folgende erwähnt werden:

Lackmus ist in allen Fällen zu gebrauchen. Entsteht bei der Reaktion Kohlensäure, so muß sie durch Kochen der Lösung entfernt werden. Zweckmäßig gibt man einen geringen Überschuß von N.-Säuren dazu, der darauf durch Normalkalilauge wieder zurückgemessen wird.

Phenolphthalein, eine schwache Säure, wird von Säuren entfärbt von einer Spur Alkali tief rot gefärbt; es darf bei Gegenwart von Ammoniak nicht gebraucht werden und verhält sich gegen Kohlensäure wie der Lackmusfarbstoff. Von der Vorratslösung, die 1% Farbstoff in starkem Alkohol enthält, nehme man jedesmal einige Tropfen.

Methylorange, eine schwache Base, deren wäßrige Lösung (0,5 g im Liter) von Alkalien gelb, von Säuren rot gefärbt wird. Da Kohlensäure auf dasselbe nicht einwirkt, kann es direkt beim Titrieren von Soda und Pottasche benutzt werden.

24. $\frac{1}{10}$ N.-Kaliumpermanganat. Zwei Molekel KMnO_4 geben in wäßriger saurer Lösung unter Entfärbung leicht 5 Atome Sauerstoff an oxydierbare Substanzen ab (Gleichung 1). Berechne die Menge KMnO_4 , die zur Oxydation eines Grammatom Wasserstoff nötig ist, also einem Grammatom Cl, Br, J oder $\frac{1}{2}$ Grammatom O äquivalent ist. Da das Kaliumpermanganat in großer Reinheit zu Gebote steht, genügt es, von den lufttrocknen Kristallen ein Zehntel der berechneten Menge in einem Literkolben wie bei 21 (S. 59) zu lösen.

a) Reines Ferrosulfat oder Ferroammoniumsulfat (10—15 g genau gewogen) werden unter Zusatz von 5 ccm 30% iger Schwefelsäure im $\frac{1}{4}$ Literkolben gelöst und davon nach dem Auf-

füllen und Umschütteln 10—20 ccm mit der Pipette in ein Becherglas zu 50 ccm dest. Wasser gegeben; nach Zusatz von 10 ccm 30%iger Schwefelsäure wird mit der Permanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung titriert. — Berechne den Eisengehalt aus den Formeln der gegebenen Substanzen und aus den Versuchszahlen.

b) Dünner Eisendraht (von 0,2 mm Stärke) wird mit Filtrierpapier abgerieben, ca. 0,1 g auf der chemischen Wage genau gewogen (statt dessen auch eine gemessene Länge von 400—500 mm genommen), im Erlenmeyer-Kölbchen mit aufgelegtem Uhrglas unter Erwärmen in 10—20 ccm 30%iger Schwefelsäure gelöst. Nach beendeter Lösung wird eine Federmesserspitze voll von Natriumbikarbonat hinzugefügt, die Lösung bedeckt erkalten gelassen und mit der Permanganatlösung titriert.

c) Oxalsäure (oder Oxalate). 20 ccm ihrer $\frac{1}{10}$ N.-Lösung werden in ein Becherglas zu 50 ccm Wasser gebracht, 10 ccm 30%iger Schwefelsäure hinzugegeben und nach Erwärmen auf 50° die Permanganatlösung bis zur Rotfärbung hinzuge-tröpfelt. Die ersten Tropfen werden langsam entfärbt; umschütteln!

d) Kalium- oder Natriumnitrit. Man löst etwa 5 g derselben in einem $\frac{1}{2}$ Litermeßkolben, bringt 10 ccm davon in ein Becherglas zu 200 ccm Wasser mit 5 ccm 30%iger Schwefelsäure und titriert mit dem Permanganat in der Kälte; zuletzt ist mehr Schwefelsäure zuzusetzen. Wieviel % der reinen Nitrite enthalten die Salze?

e) Wasserstoffsperoxyd. Man nehme 10 ccm der 3%igen käuflichen Lösung, verdünne in einem Meßkolben auf 100 ccm und nehme von dieser verdünnten Lösung 10 ccm zu einer Probe. Wieviel % H_2O_2 enthält die Lösung?

f) Spateisenstein. Etwa 6 g des feingepulverten Minerals werden in einem Erlenmeyer-Kolben wie bei b in 50 ccm 30%iger Schwefelsäure gelöst; dann auf $\frac{1}{2}$ l verdünnen und von dieser Lösung 20 oder 25 ccm mit 10 ccm derselben Schwefelsäure zu einer Probe nehmen. Wieviel % Eisen enthält das Erz?

g) Brauneisenstein (6 g) wird in 50 ccm Salzsäure gelöst. Von der auf $\frac{1}{2}$ l verdünnten Lösung werden je 20 ccm mit überschüssigem Zinkstaub zu Ferrochlorid reduziert, nach dem Filtrieren und Auswaschen mit 10 ccm 30%iger Schwefelsäure und, wie immer bei Gegenwart von Salzsäure, mit 5 ccm einer gesättigten Mangansulfatlösung versetzt und titriert. Wieviel % Eisen enthält das Erz?

h) Braunsteinprobe. Eine genau gewogene Menge feingepulverter Braunstein wird mit einer überschüssigen, gemessenen Lösung von Ferrosulfat von bekanntem Gehalt (siehe a) und mit Schwefelsäure versetzt und der Überschuß des Ferrosulfats mit $n/10$ Permanganat titriert. Wieviel % MnO_2 enthält das Erz?

25. $1/10$ N.-Jodlösung. Man bringt $1/10$ Grammatom = 12,697 g reines Jod in einen Literkolben, gibt 25 g Jodkalium und 800 ccm Wasser dazu, läßt gut verschlossen unter öfterem Umschütteln bis zur völligen Lösung stehen und füllt dann bis zur Marke auf. Mit dieser Lösung werden titriert:

a) SO_2 , Na_2SO_3 , NaHSO_3 , As_2O_3 , alle in alkalischer Lösung, indem bestimmte Mengen in einer Lösung von Natriumbikarbonat aufgelöst werden.

b) SnCl_2 in salzsaurer Lösung.

c) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Natriumthiosulfat am besten in neutraler Lösung. Arsentrioxyd und auch reine Kristalle von Natriumthiosulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ lassen sich gut zur Herstellung von N.-Lösungen verwenden. Wieviel Gramm der beiden Substanzen gehören zu 1 Liter $1/10$ N.-Lösung?

26. $1/10$ N.-Tiosulfatlösung. Sie wird nach wochenlangem Stehen zersetzt und muß mit Jodlösung berichtigt oder besser neu hergestellt werden. Man titriert mit ihr:

a) Jodtinktur und Jodkalium-Jodlösung,

besonders aber dasjenige Jod, das durch äquivalente Mengen von Chlor aus einer überschüssigen Jodkaliumlösung in Freiheit gesetzt wird, wodurch also auch ein Maß für das freie Chlor gegeben ist. Man benutzt eine Jodkaliumlösung, die ungefähr 35 g Jodkalium im Liter enthält. Je 20—30 ccm davon werden in ein Becherglas oder besser in eine Stöpselflasche gebracht, einige ccm Salzsäure (1,12) hinzugegeben und dazu die genau gemessenen Mengen folgender Substanzen (b—d);

b) Chlorwasser, je nach der Konzentration 5—25 ccm.

c) Chlorkalk; 10 g werden in einer Reibschale mit Wasser verrieben, in einen $1/2$ Literkolben gespült und von der trüben bis zur Marke aufgefüllten Lösung 5—25 ccm genommen. Wieviel Prozent wirksames Chlor sind im Chlorkalk?

d) Kaliumpermanganat und Kaliumdichromat, je 20 ccm einer $1/10$ N.-Lösung. Wieviel ccm der $1/10$ N.-Thiosulfatlösung sind erforderlich, wenn der Titer genau ist?

e) Braunstein (ebenso andere Superoxyde). Etwa 0,2 g des feinen Pulvers werden in einem Kölbchen mit 20 ccm konz. Salzsäure übergossen und das beim Kochen entwickelte Chlor durch

ein zweimal rechtwinklig gebogenes Rohr in eine Freseniusche Vorlage geleitet, die mit 30 ccm der Jodkaliumlösung gefüllt ist. Das Rohr tauche nicht in die Jodkaliumlösung ein!

f) Bestimmung des Jods im Kaliumjodid und in anderen Jodiden. 10 ccm einer bekannten, z. B. der unter a) erwähnten Jodkaliumlösung werden mit ca. 10 g Eisenchlorid wie bei e in einem Kölbchen erhitzt und das entstehende mit den Wasserdämpfen überdestillierende Jod (Gleichung?) in einer Freseniuschen Vorlage in 30—50 ccm Jodkaliumlösung aufgefangen und mit $n/_{10}$ Thiosulfat titriert. Bromide und Chloride werden bei gleicher Behandlung mit Eisenchlorid nicht zersetzt.

g) Schwefelwasserstoff. Bestimmte Mengen von Schwefelwasserstoffwasser werden zu überschüssiger $n/_{10}$ Jodlösung gebracht, der Rest der Jodlösung mit Thiosulfat zurücktitriert.

h) Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs nach L. W. Winkler. Man löst 40 g $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ zu 100 ccm und 8 g NaOH mit 2 g KJ zu 20 ccm. — Das zu untersuchende Wasser, z. B. mit reiner Luft geschütteltes, also mit Luft gesättigtes destilliertes Wasser wird in eine ca. 250 ccm fassende Flasche mit Glasstöpsel gebracht, so daß keine Luftblasen abgesperrt werden. Das Gewicht des Wassers wird durch Wägung der Flasche vor und nach der Füllung bestimmt. Dann läßt man durch eine Pipette 2 ccm der jodkaliumhaltigen Natronlauge und durch eine zweite Pipette 2 ccm der Manganlösung auf den Boden der Flasche fließen, verschließt diese vorsichtig, wendet sie mehrfach um, wartet bis sich der Niederschlag gesetzt hat, fügt dann in derselben Weise 3 ccm Salzsäure (1,18) hinzu und verschließt wiederum. Nach dem Umwenden löst sich der Niederschlag, und die gelbe jodhaltige Lösung wird mit $n/_{100}$ Thiosulfat (100 ccm $n/_{10}$ Lösung auf 1 l aufgefüllt) titriert. — Es entspricht 1 ccm $n/_{100}$ Thiosulfat 0,0558 ccm Sauerstoff i. N. — Gleichungen!

27. $1/_{10}$ N.-Silbernitrat und $1/_{10}$ N.-Chlornatrium. Man löse $1/_{10}$ Grammolekel der reinen Salze in je einem Literkolben und fülle bis zur Marke auf. — Eine angemessene Menge der nötigenfalls verdünnten Lösungen der zu untersuchenden Chloride wird in ein Stöpselglas gebracht, mit Salpetersäure angesäuert und aus einer Bürette 1 ccm $1/_{10}$ N.-Silberlösung hinzugesetzt. Hat sich nach heftigem Schütteln der zugestöpselten und auf dem Wasserbade erwärmten Flasche der Niederschlag zusammengeballt und die überstehende Flüssigkeit geklärt, so wird ein zweiter Kubikzentimeter der Silberlösung hinzugesetzt und damit fortgefahren, bis der nte Kubikzentimeter keinen Niederschlag

von Chlorsilber mehr hervorruft. — In derselben Weise werden in einer neuen Probe die Zehntel des (n—1)ten Kubikzentimeters bestimmt, nachdem die n—2 ccm mit einem Male zugegeben worden waren. — Löse etwa 3 g Werksilber oder eine Silbermünze in Salpetersäure, bringe von der auf 250 ccm verdünnten Lösung 20 ccm in die Stöpselflasche und setze wie vorher $\frac{1}{10}$ N.-Chlor-natrium hinzu. — Schneller als die eben beschriebene Gay-Lussacsche Methode führt die Vollhardtsche Methode der Silberbestimmung zum Ziel, bei welcher das Silber aus salpetersaurer Lösung mit $\frac{1}{10}$ N.-Rhodan ammonium ausgefällt wird unter Verwendung von Eisenalaun als Indikator.

Bei vielen Arbeiten im Schullaboratorium wird es schwer sein, eine genaue quantitative Kontrolle durchzuführen. Aber auch in solchen Fällen, z. B. bei Darstellungen von Salzsäure, Salpetersäure, Ammoniak, Chlor, Schwefeldioxyd, Soda (nach Leblanc und Solvay), ist es möglich, durch messende Versuche einen Überblick über die Ausbeute der Reaktion zu bekommen. Dies gilt auch von organischen Arbeiten, von denen folgende als geeignet erwähnt werden mögen:¹⁾ Alkoholbestimmung in Wein oder Bier, Darstellung von Athylalkohol aus Zucker oder Stärke, Essigäther, Essigsäure, Acetamid, Formaldehyd, Acetaldehyd, Jodoform, Ameisensäure, Amylacetat, Seife aus Palmöl, Oxalsäure aus Zucker oder Stärke mit Salpetersäure, rotes Blutlaugensalz aus dem gelben mit Hilfe der berechneten Mengen von Salzsäure und Kaliumpermanganat, Kaliumsulfocyanat, Harnstoff, Brombenzol, Sulfobenzol, Mono- und Dinitrobenzol, Pikrinsäure, Anilin, Cellulosedinitrat und -trinitrat, Phenolschmelze, Alizarinschmelze, Indigoküpe.

¹⁾ Vgl. Rüdorffs Grundriß der Chemie 16. Aufl. (II. Teil: organische Chemie.)

Verlag von H. W. Müller in Berlin SW. 68, München NW. 2.

Grundriß der Chemie für den Unterricht an höheren Lehranstalten von Dr. Fr. Rüdorff.

Ausgabe A. Mit 293 Holzschnitten und einer Spektraltafel. Bearbeitet von R. Lüpke. 15., verbesserte Aufl. von Dr. H. Böttger, Prof. am Dorotheenstädtischen Realgymnasium zu Berlin. 1909. Lex. 8°. 591 Seiten. M. 5,20; geb. M. 5,80.

Daraus einzeln:

1. Teil. Anorganische Chemie. M. 4,40; geb. M. 5,—.
2. Teil. Organische Chemie. Kart. M. 1,20.

Ausgabe B. Mit zahlreichen Holzschnitten und einer Spektraltafel. Bearbeitet von Dr. Arthur Krause, Prof. an der Luisenstädtischen Oberrealschule zu Berlin. 16. Aufl. 1913. gr. 8°. 310 Seiten. M. 3,60; geb. M. 4,—.

Daraus einzeln:

1. Teil. Anorganische Chemie. M. 2,80; geb. M. 3,20.
2. Teil. Organische Chemie. Kart. M. 1,—.

Die von Prof. Dr. Krause herrührende Bearbeitung (B) ist weniger umfangreich und schließt sich ungleich mehr an die früheren Auflagen des Rüdorffschen Grundrisses an als die von Prof. Dr. Böttger völlig umgearbeitete Ausgabe A.

Was vor sechs Jahren über die Neubearbeitung des bekannten Rüdorffschen Grundrisses durch Lüpke allgemein ausgesprochen wurde: „eine vortreffliche Leistung“, gilt auch von der nunmehr 14., von Krause besorgten Auflage. Trotz einer schon in der 13. Auflage auf Wunsch vorgenommenen Kürzung ist das Buch noch immer sehr vollständig und reichhaltig. Erweitert wurden einzelne theoretische Kapitel, z. B. über Dissoziation der Gase und umkehrbare Reaktionen. Hervorgehoben seien noch mehrere neue Schülerversuche, ein Anhang mit technischen Abhandlungen z. B. über Sprengstoffe, Photochemie etc., sowie 175 interessante stöchiometrische Aufgaben. Der organische Teil umfaßt 70 Seiten, doch kann auch der anorganische Teil allein bezogen werden.

Auch der Lehrer, für den das Werk nach den Lehrplänen nicht als Schülerbuch zur Anwendung kommt, wird das in jeder Beziehung hoch moderne Buch gerne zur Hand nehmen. Bayrische Zeitschr. f. Realschulwesen.

Grundriß der Mineralogie und Geologie. Für den Unterricht an höheren Lehranstalten von Dr. Fr. Rüdorff. Mit zahlreichen Holzschnitten und einer geologischen Übersichtskarte von Mittel-Europa. 9., umgearbeitete Aufl. von Oberlehrer Dr. Karl Schulz. 1915. M. 1,50; geb. M. 1,80.

Anleitung zum analytischen Arbeiten in Anlehnung an die von Prof. Finkener für den Laboratoriumsunterricht eingeführten Methoden zum Gebrauch im chemischen Laboratorium der Königlichen Bergakademie zu Berlin herausgegeben von Professor Dr. Stavenhagen, Dr. Wölbling und Dr. Winter. 1906. Kartoniert M. 2,—.

Das Buch bewegt sich in den altbewährten Bahnen, indem im I. Abschnitt „Anleitung zum qualitativen Arbeiten“ zunächst die wichtigsten Reaktionen erläutert werden und dann die eigentliche Analyse behandelt wird. Bemerkenswert ist, daß gleich im Anfang von der Ionenanschauung, gewissermaßen als der geltenden Auffassung, ausgegangen wird, wenn auch weiterhin die Vorgänge weniger im Lichte der neuen Theorie erörtert werden. Ein II. Abschnitt gibt eine „Anleitung zum quantitativen Arbeiten“, wobei auch das Prinzip der quantitativen Analyse durch Elektrolyse an einem Beispiel erläutert wird. Die quantitativen Bestimmungen werden an 28 Übungsbeispielen, die mehrfach Mineralien betreffen, bis zur Eisenanalyse, Hochofenschlacken- und Silikatanalyse fortgeführt. Am Schluß befinden sich noch 7 kleine Tabellen für den Gang der Analyse. Das Buch zeichnet sich durch Übersichtlichkeit und Einfachheit aus und verdient auch von seiten des Mittelschulunterrichts Beachtung.

Zeitschrift für den physik. u. chem. Unterricht.

Verlag von H. W. Müller in Berlin SW.68, München NW.2.

Rechenbuch für höhere Lehranstalten von F. Günther, weiland Oberlehrer und F. Böhm, Prof. an der Friedrichs-Werderschen Oberrealschule in Berlin. 16. Auflage. 1918. Geb. M. 2,40.

Synthetische Geometrie der Kegelschnitte nebst Übungsaufgaben für die Prima höherer Lehranstalten von Prof. Dr. J. Lange, Direktor des Königstädt. Realgymnasiums in Berlin. Mit 55 Figuren im Text. 3. Auflage, besorgt von Dr. P. Zühlke, Oberlehrer am Realgymnasium in Grünwald. 1908. Geb. M. 1,50.

Dr. Fr. Rüdorff's Grundriß der Chemie für den Unterricht an höheren Lehranstalten.

Ausgabe A. Mit 293 Holzschnitten und einer Tafel. Bearbeitet von R. Lüpke. 15., verbesserte Auflage von H. Bötiger, Prof. am Dorotheenstädtischen Realgymnasium zu Berlin. 1909. Lex. 8°. 591 Seiten. M. 5,20; geb. M. 5,80.

Ausgabe B. Mit zahlreichen in den Text gedruckten Holzschnitten und einer Spektraltafel. Bearbeitet von Dr. Arthur Krause, Prof. an der Luisenstädtischen Oberrealschule zu Berlin. 16. Auflage. 1913. gr. 8°. 310 Seiten. M. 3,60; geb. M. 4,—.

Anleitung zur chemischen Analyse nebst einem Anhang: **Quantitative Übungen.** Für den Unterricht an höheren Lehranstalten von Dr. Fr. Rüdorff. 14., verbesserte Auflage von Prof. Dr. Arthur Krause. 1918. Geheftet M. 0,80; kartoniert M. 1,20.

Grundriß der Mineralogie und Geologie. Für den Unterricht an höheren Lehranstalten von Dr. Fr. Rüdorff. Mit zahlreichen Holzschnitten und einer geologischen Übersichtskarte von Mittel-Europa. 9., umgearbeitete Auflage von Oberlehrer Dr. Karl Schulz. 1915. M. 1,50; geb. M. 1,80.

Repetitionstabern für den zoologischen Unterricht an höheren Lehranstalten. Herausgegeben von Dr. E. Koehne, Professor am Falk-Realgymnasium in Berlin. 1909.

I. Heft (Wirbeltiere). 8. Auflage. 5 Blatt nebst Text. 80 Pf.

II. Heft (Wirbellose Tiere). 7. Auflage. 6 Blatt nebst Text. M. 1,—.

Übungsbuch zum Übersetzen ins Französische für höhere Lehranstalten. Herausgegeben von Prof. Dr. H. Wüllenweber. 5. Auflage. 1906. Geb. M. 1,50.

Manuel de la Conversation. Französische Erzählung zur Übung in der Umgangssprache für den Schulgebrauch und zum Selbstunterricht. Von B. Egal (B. v. d. Lage). 9. Auflage. 1908. Kartoniert M. 0,80.

Manual of Conversation. Exercises for Conversation for the use of schools and private lessons. (Übersetzung des „Manuel de la Conversation“ par B. Egal.) Von B. v. d. Lage, ord. Lehrerin an der Sophienschule zu Berlin. 4. Auflage. 1901. Kartoniert M. 0,80.