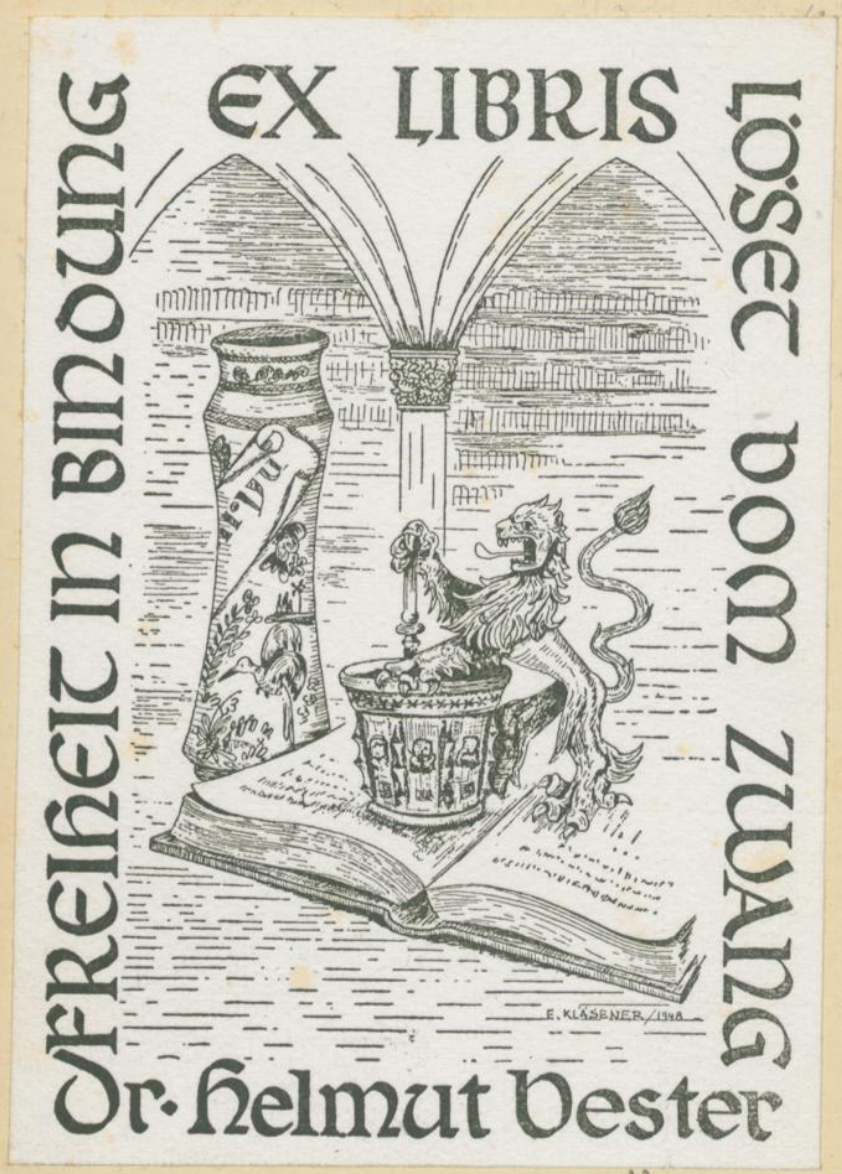
MEDICUS

QUALITATIVE ANALYSE

16. UND 17. AUFLAGE



Herrn Matzuk ab

EINLEITUNG

IN DIE

CHEMISCHE ANALYSE

VON

Dr LUDWIG MEDICUS
PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ERSTES HEFT:

KURZE ANLEITUNG

ZUR

QUALITATIVEN ANALYSE

MIT 4 ABBILDUNGEN IM TEXT.

SECHSZEHNTE UND SIEBENZEHNTE, VERBESSERTE AUFLAGE.

TÜBINGEN 1915.
VERLAG DER H. LAUPP'SCHEN BUCHHANDLUNG.

EINLEITUNG IN DIE CHEMISCHE ANALYSE.
ERSTES HEFT.

KURZE ANLEITUNG
ZUR
QUALITATIVEN ANALYSE

ZUM GEBRAUCHE BEIM UNTERRICHT
IN
CHEMISCHEN LABORATORIEN

BEARBEITET
VON

DR. LUDWIG MEDICUS
PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT WÜRZBURG.

MIT 4 ABBILDUNGEN IM TEXT.

SECHSZEHNTE UND SIEBENZEHNTE, VERBESSERTE AUFLAGE.

TÜBINGEN 1915.
VERLAG DER H. LAUPP'SCHEN BUCHHANDLUNG.

DRUCK VON H. LAUPP JR IN TÜBINGEN.

Vorwort zur ersten Auflage

Meine „Kurze Anleitung zur qualitativen Analyse“ wurde zunächst zum Gebrauche im Würzburger Universitäts-Laboratorium bearbeitet. Herrn Professor Wislicenus für seine freundliche Unterstützung durch Rat und Tat meinen innigsten Dank! Oktober 1877.

Vorwort zur sechsten und siebenten Auflage.

Die gegenwärtige Neuauflage des ersten Heftes meiner Einleitung in die chemische Analyse, der kurzen Anleitung zur qualitativen Analyse, ist die erste seit Erscheinen des vierten Heftes, der kurzen Anleitung zu technisch-chemischen Analysen, mit der das Werkchen in seinen vier Heften zum Abschluß gekommen. Deshalb einige Bemerkungen!

Sie gehören zusammen, diese vier Hefte; es ist stets von einem auf das andere Bezug genommen, wie überhaupt alle analytischen Arbeiten, von der einfachen qualitativen Analyse bis zur komplizierten technisch-chemischen Untersuchung eben zusammengehören. Und von diesem Grundsatze der Zusammengehörigkeit ausgehend, hat sich auch der Unterricht in der chemischen Analyse in den Laboratorien zu gestalten. Es hat sich der mehr Zwecken des Unterrichts selbst dienenden Einführung in die qualitativen und maß- und gewichtsanalytischen Methoden auch die Einübung der spezieller auf die Anforderungen der Technik zugeschnittenen technisch-chemischen Untersuchungen anzuschließen. Nur wer auch wenigstens die wichtigeren der letzteren durchgearbeitet hat, dürfte imstande sein, den Anforderungen der Industrie zu genügen, nur er dürfte für die analytische Fabrikpraxis soweit vorgebildet sein, als dies eben den verschiedenartigen Anforderungen der letzteren gegenüber für das Unterrichtslaboratorium möglich. Zulernen muß er in der Praxis ja immer noch, aber er muß doch wenigstens durch seinen

Unterrichtsgang soweit vorbereitet sein, daß ihm dies für das Selbststudium im Einzelfalle möglich geworden ist. Möge meine Einleitung zur Erreichung dieses Zieles von Nutzen sein. Ostern 1894.

Vorwort zur achten und neunten Auflage.

Bei Bearbeitung dieser Neuauflage wurden die Formeln möglichst vereinfacht, ferner neu aufgenommen die Bunsen'schen Flammenreaktionen und den Uebungsbeispielen im Anhange die Analysen des Thorits und des Selenblei's hinzugefügt. Ostern 1898.

Vorwort zur zehnten und elften Auflage.

Bei Bearbeitung der zehnten und elften Auflage wurden, soweit erforderlich, die neueren Theorien berücksichtigt. — Für höchst schätzenswerte Winke aus der Laboratoriumspraxis bezüglich einzelner Reaktionen bin ich Hr. Hofrat Dr. Guthzeit in Leipzig zu größtem Danke verpflichtet. Juli 1901.

Vorwort zur zwölften und dreizehnten Auflage.

Abgesehen von einer Reihe von kleineren Zusätzen und Aenderungen wurden neu aufgenommen die Reaktionen der Citronensäure, dann — im Anschlusse an eine Veröffentlichung von H. Bötticher — ein zweiter Gang zur Trennung der vierten Gruppe.
Januar 1905.

Vorwort zur vierzehnten und fünfzehnten Auflage.

Auch bei dieser Neubearbeitung fand gründliche Revision des Textes statt, mit Ergänzungen an vielen Stellen, auch in der Einleitung. Neu aufgenommen wurden insbesondere die Nitronreaktion bei Salpetersäure, bei Nickel die Dimethylglyoxim- und die Dicyandiamidinreaktion, bei Kobalt die Rhodanidreaktion. Unter Zugrundelegung der Glyoximreaktion einerseits, dann der Rhodanidreaktion andrerseits wurde der II. Gang zur Trennung der IV. Gruppe (Trennung von Zn, Mn, Ni, Co) umgearbeitet.

Für sehr wertvolle Winke aus der Laboratoriumspraxis spreche ich Hr. Professor Dr. Kolb in Darmstadt meinen besten Dank auch an dieser Stelle aus.
Ostern 1910.

Vorwort zur sechzehnten und siebzehnten Auflage.

Zunächst wurde die Schreibweise der Formeln sorgfältig richtig gestellt; dann wurde neu aufgenommen die Trennung der Phosphorsäure von Kalk etc. durch Zinnsäuregel und der Nachweis von Bromwasserstoff mittelst Aldehydreagens.

Herbst 1915. **LUDWIG MEDICUS.**

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Vorworte	V
Einleitung	1
I. Verhalten der Basen	10
I. Gruppe: Kalium-, Natrium- und Ammoniumverbindungen	10
II. Gruppe: Baryum-, Strontium-, Calcium- und Magnesiumverbindungen	13
III. Gruppe: Aluminium- und Chromoxydverbindungen	19
IV. Gruppe: Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Mangan- und Zinkverbindungen	22
V. Gruppe: Silber-, Blei-, Quecksilber-, Wismut-, Kupfer- und Cadmiumverbindungen	33
VI. Gruppe: Antimon-, Zinn- und Arsenverbindungen	43
II. Verhalten der Säuren	56
I. Gruppe: Schwefelsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure	56
II. Gruppe: Schweflige Säure, unterschweflige Säure, Phosphorsäure, Borsäure, Fluorwasserstoffsäure, Kohlensäure, Kieselsäure, arsenige Säure, Arsensäure, Chromsäure	57
III. Gruppe: Chlor-, Brom-, Jod- und Cyanwasserstoffsäure, Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoffsäure, salpetrige und unterchlorige Säure	69
IV. Gruppe: Salpetersäure, Chlorsäure	80
Anhang: Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure	83

Seite

III. Vorprüfung 89

a) Vorprüfung auf trockenem Wege 89

1. Prüfung im Glühröhrchen 89
2. Prüfung auf der Kohle 92
3. Bunsen'sche Reaktionen 97
4. Prüfung in der Phosphorsalzperle 101
5. Prüfung der Flammenfärbung 105

b) Vorprüfung auf Säuren 106

IV. Lösung und Aufschließung 110

1. Oxyde und Salze 111
2. Metalle und Legierungen 117
3. Sulfide der schweren Metalle 118
4. Cyanide 119
5. Silicate 121

V. Ermittlung der Basen auf nassem Wege 124

Fällung der einzelnen Gruppen 124

Erste Gruppe 125
Zweite Gruppe 130
Dritte Gruppe 132
Vierte Gruppe 133
Fünfte Gruppe 134
Sechste Gruppe 135

Weitere Trennung der einzelnen Gruppenfällungen . . 135

Trennung der ersten Gruppe 136
Trennung der zweiten Gruppe 137
Trennung der dritten Gruppe 142
Trennung der vierten Gruppe 150
Trennung der fünften Gruppe 154
Trennung der sechsten Gruppe 157

VI. Prüfung der Säuren 160

VII. Anhang. Verhalten der Verbindungen seltener Elemente 170

Uebungsbeispiele hiezu 175

EINLEITUNG.

Liegt dem Chemiker ein fremder Körper oder ein Gemenge zur Untersuchung vor, so kann er sich die Frage stellen, welche näheren Bestandteile in ersterem enthalten seien, aus welchen Gemengteilen das letztere bestehe. Die Operationen, deren er sich bedienen muß, um die Beantwortung dieser Frage zu ermöglichen, um die näheren Bestandteile und Gemengteile aufzufinden, gehören dem Gebiete der qualitativen Analyse an.

Die qualitative Analyse will nur feststellen, welche Körper überhaupt vorliegen, es dagegen unentschieden lassen, in welchen Mengen sie vorhanden und gemischt sind. Letzteres zu ermitteln, ist Sache der quantitativen Analyse. Erstere, die qualitative Analyse, ist hier in diesem ersten Hefte der zu behandelnde Gegenstand; die quantitative Analyse, geschieden in Maß- und Gewichts-Analyse, ist im zweiten und dritten Hefte besprochen. Eine Reihe technisch-chemischer Analysen ist für den Gebrauch in Unterrichtslaboratorien im vierten Hefte zusammengestellt.

Es soll hier behandelt werden der systematische Gang zur Auffindung der Basen und Säuren nebst den hiezu erforderlichen Vorprüfungen und den Methoden der Lösung und Aufschließung. Diesen soll jedoch vorausgehen eine kurze Zusammenstellung des Verhaltens der wichtigeren Basen und Säuren. Das Verhalten der selteneren Elemente soll nur kurz im Anhange zusammengestellt und an Beispielen erläutert werden. Vorher einige allgemeine Bemerkungen!

Alle Salze (sowohl die eigentlichen Salze z. B. KCl, KNO^3, als die Hydroxylsalze oder Basen z. B. KOH und die Wasserstoffsalze oder Säuren z. B. HCl) sind in wässeriger Lösung mehr oder weniger in ihre Ionen gespalten. Genügend verdünnte Lösungen von Kaliumchlorid z. B. enthalten die Ionen, d. h. Kalium als Kation ($\overset{+}{K}$ oder $K^{\cdot}$) einerseits, Chlor als Anion ($\overline{Cl}$ oder Cl') andrerseits. Diese Ionen nun sind es, die bei den meisten analytischen Umsetzungen in Reaktion treten und nachgewiesen werden. Wir sind im Stande das Chlor als Bestandteil des Kaliumchlorides durch Silbernitrat, bezw. durch das in der Silbernitratlösung vorhandene Silberion nachzuweisen nach

$$KCl + AgNO^3 = AgCl + KNO^3$$

bezw. $Cl' + Ag^{\cdot} = AgCl$ oder $\overline{Cl} + \overset{+}{Ag} = AgCl$.

Das Silberkation verbindet sich mit dem Chloranion zu unlöslichem Silberchlorid.

Wir können aber z. B. im Kaliumchlorat ($KClO^3$) das Chlor nicht in dieser Weise nachweisen, weil die wässerige Lösung desselben kein Chlorion, sondern das Anion der Chlorsäure, das Chloration $\overline{ClO^3}$ oder $ClO^{3\prime}$ enthält. Wir können ja auch hier das Chlor dem Nachweis durch das Silberion zugänglich machen, wenn wir das Kaliumchlorat vorher glühen. Es wird dann der Sauerstoff abgespalten nach

$$2KClO^3 = 2KCl + {}_3O^2,$$

und wenn wir nun den Glührückstand in Wasser lösen, wird das Silbernitrat aus der Lösung Chlorsilber ausfällen: es ist eben jetzt in der Lösung wieder Chlorion enthalten.

Nur die Ionen zeigen die für die Salze in wässeriger Lösung charakteristischen Reaktionen. (Hydroxylionen bedingen alkalische, Wasserstoffionen saure

Reaktion, färben rotes Lackmuspapier blau, resp. blaues Lackmuspapier rot. Die übrigen Ionen sind gegen Lackmus indifferent.)

Der Betrag nun, zu welchem die Salze in wässeriger Lösung dissoziiert sind, ist verschieden: es gibt Salze, die in verdünnten Lösungen praktisch völlig dissoziiert sind,

$K^+Cl^- + Ag^+NO_3^- \rightarrow AgCl + KNO_3$

$K^+Cl^- + Ag^+NO_3^- \rightarrow K^+NO_3^- + Ag^+Cl^-$

$2\,K^+ClO^{3-} \rightarrow KCl + 3O^2$

für die Löslichkeit des Zinkhydroxyds in Alkali (unter Alkalizinkatbildung) dagegen das Zinkation $ZnO^{2''}$ in

$K^+Cl^- + Ag^+NO_3^- \rightarrow AgCl + KNO_3$

$K^+Cl^- + Ag^+NO_3^- \rightarrow K^+NO_3^- + Ag^+Cl^-$

$2\,K^+ClO^{3-} \rightarrow KCl + 3O^2$

Wiederh. 1911–11.
Behandl. Oxalsäure 1915–20

Juni

25.
Woche
—
173–192

22 | 6

30
Tage
—

Sonnabend

Mai						
S	M	D	M	D	F	S
..	..	..	1	2	3	4
5	6	7	8	9	10	11
12	13	14	15	16	17	18
19	20	21	22	23	24	25
26	27	28	29	30	31	..
..	..	..	..	..	..	..

Juni						
S	M	D	M	D	F	S
.	.	.	.	.	.	1
2	3	4	5	6	7	8
9	10	11	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22
23	24	25	26	27	28	29
30	.	.	.	.	.	.

Juli						
S	M	D	M	D	F	S
..	1	2	3	4	5	6
7	8	9	10	11	12	13
14	15	16	17	18	19	20
21	22	23	24	25	26	27
28	29	30	31	..	..	..
..	..	..	..	..	..	..

SOENNECKEN

Reaktion, färben rotes Lackmuspapier blau, resp. blaues Lackmuspapier rot. Die übrigen Ionen sind gegen Lackmus indifferent.)

Der Betrag nun, zu welchem die Salze in wässeriger Lösung dissoziiert sind, ist verschieden: es gibt Salze, die in verdünnten Lösungen praktisch völlig dissoziiert sind, z. B. Chlorkalium, es gibt aber auch andere, die nur wenig dissoziiert sind, z. B. Quecksilberchlorid; so gut wie keine Dissoziation zeigt z. B. Quecksilbercyanid, bei dem Cyan- und Quecksilberreaktionen ausbleiben (vgl. Cyanwasserstoff).

Von den Salzen sind die Neutralsalze am stärksten dissoziiert, in wässerigen Lösungen mittlerer Konzentration meist über die Hälfte. Am stärksten dissoziiert sind die Salze mit einwertigen Ionen; Salze mit mehrwertigen Ionen sind zunehmend weniger in die Ionen zerfallen. Größere Differenzen bezüglich des Dissoziationsgrades bestehen bei den Säuren (Wasserstoffsalzen); demgemäß haben wir starke, mittelstarke und schwache Säuren zu unterscheiden, analog bei den Basen (Hydroxylsalzen) schwache bis starke Basen.

Welche einzelnen Ionen für die analytischen Umsetzungen jeweils in Betracht kommen, wird bei den betreffenden Säuren und Basen erwähnt werden: wir werden z. B. sehen, daß wir neben dem Mercuroion $Hg^{\cdot}$ das Mercuriion $Hg^{\cdot\cdot}$, neben dem Ferroion $Fe^{\cdot\cdot}$ das Ferriion $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ haben, daß das Manganation der mangansauren Salze ($MnO^{4''}$) vom Permanganation der übermangansauren Salze ($MnO^{4'}$) verschieden ist. Wir werden ferner beispielsweise finden, daß an den meisten Zinkreaktionen sich das Zinkion $Zn^{\cdot\cdot}$ beteiligt, für die Löslichkeit des Zinkhydroxyds in Alkali (unter Alkalizinkatbildung) dagegen das Zinkation $ZnO^{2''}$ in

Betracht kommt. Bei der Weinsäure werden wir z. B. finden das Ion $C^4H^4O^{6''}$ in den neutralen, dagegen das Ion $C^4H^5O^{6'}$ in den sauren Salzen und sehen, daß letzteres zum Nachweis des Kaliumions dienen kann.

Im Ferrocyankalium können wir das Eisen durch die gewöhnlichen Reaktionen nicht nachweisen, wir haben darin eben kein Ferroion, sondern ein Ferrocyanion; ein gleich zusammengesetztes Ion, das Ferricyanion ist auch im Ferricyankalium anzunehmen: nur diese komplexen Ionen treten in wässeriger Lösung bei Umsetzung in Reaktion. Sie geben aber, obgleich von derselben Zusammensetzung, verschiedene Reaktionen z. B. mit den Eisensalzen: das Ferrocyanion ist als $FeC^6N^{6''''}$ vom Ferricyanion $FeC^6N^{6'''}$ verschieden. — Aehnliche komplexe Ionen haben wir in allen sog. komplexen Salzen anzunehmen: im sog. Platinchlorid, richtiger in der Platinichlorwasserstoffsäure haben wir das Ion $PtCl^{6''}$ vor uns, verbunden mit $2H^{\cdot}$; dies Ion bildet mit zwei Kaliumionen ($2K^{\cdot}$) das schwerlösliche Salz $2K^{\cdot}.PtCl^{6''}$, das Kaliumplatinchlorid. — Auch Ammoniak bildet mit manchen Metallen komplexe Ionen, z. B. $Cu(NH^3)^{4\cdot\cdot}$, $Zn(NH^3)^{4\cdot\cdot}$; die Löslichkeit des Chlorsilbers in Ammoniak beruht gleichfalls auf der Bildung eines komplexen Ammoniakions.

Von den komplexen Salzen sind verschieden die eigentlichen Doppelsalze, z. B. Alaun $KAl(SO^4)^2$ oder $K^2SO^4 . Al^2(SO^4)^3$. Hier haben wir die Ionen $K^{\cdot}$ $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, und $SO^{4''}$, die sämtlich die zukommenden Reaktionen zeigen.

Wir haben gesehen, daß die elektrolytische Dissoziation bisweilen ziemlich unvollkommen ist. z. B. beim Quecksilberchlorid $HgCl^2$. Trotzdem

sind wir im Stande aus $HgCl^2$-Lösungen das gesamte Chlor durch Silbernitrat auszufällen. Wie ist das möglich?

Drücken wir die elektrolytische Dissoziation eines Salzes — es sei der Einfachheit halber Chlorkalium gewählt — durch die Gleichung aus

$$KCl \rightleftarrows K^{\cdot} + Cl'$$

(wobei das Zeichen des Doppelpfeiles bezeichnen soll, daß der Vorgang ein umkehrbarer ist, d. h. im Sinne beider Pfeile verlaufen kann), so gilt für diese Umsetzung das Gesetz der chemischen Massenwirkung

$$\frac{a}{b \cdot c} = \text{konstant oder } \frac{a}{b \cdot c} = k.$$

In unserem Falle bedeutet a die Anzahl unzersetzter KCl-Molekule, b die Anzahl der Kaliumkationen und c die Anzahl der Chloranionen. Das Gesetz besagt nun, daß für jede Temperatur das Verhältnis des nicht dissoziierten Anteiles (a) zum dissoziierten Anteile (b . c) konstant ist; wir haben immer einen bestimmten Gleichgewichtszustand. Bringen wir nun Silbernitratlösung zur Chlorkaliumlösung, so fällt, indem sich je ein Silberion mit einem Chlorion vereinigt, Chlorsilber unlöslich aus. Es wird so jeweils obiger der Massenwirkungsgleichung $\frac{b \cdot c}{a} = k$ entsprechende Gleichgewichtszustand gestört und wird sich nur dadurch wiederherstellen können, daß neue Chlor- (und Kalium-) ionen vom Chlorkalium abdissoziieren. Dies geht dann bei neuem Silbernitratzusatz so lange immer wieder vor sich, bis praktisch alles Chlorkalium dissoziiert und alles Chlor als Chlorsilber gefällt ist.

Analog verläuft die Umsetzung beim Quecksilberchlorid: es treten bei Ausfällung des abdissoziierten

Chlorions durch Silberion Gleichgewichtsstörungen ein, die sich immer wieder im Sinne des oberen Pfeiles der Gleichung

$$HgCl^2 \rightleftharpoons Hg^{\cdot\cdot} + Cl' + Cl'$$

ausgleichen müssen, bis praktisch das ganze Chlor durch Silber gefällt ist.

Indem von Betrachtung ähnlicher Fälle (z. B. bei Fällung von Sulfiden durch Schwefelwasserstoff) hier abgesehen werden soll, sei einer anderen Anwendung des Massenwirkungsgesetzes gedacht.

Bei der Fällung von Silber durch Chlor oder von Chlor durch Silber benutzen wir die Unlöslichkeit des Chlorsilbers. Nun ist aber kein Salz völlig unlöslich und auch bei Chlorsilberfällung bleibt die über dem Niederschlage stehende Lösung mit Chlorsilber gesättigt: sie enthält etwas Chlorsilber neben Chlor- und Silberion, weil das gelöste Chlorsilber teilweise dissoziiert ist:

$$AgCl = Ag^{\cdot} + Cl'.$$

Auch hier gilt die Gleichung $\frac{a}{b \cdot c} = k$.

Vermehren wir nun die Konzentration der Silberionen in der über dem Niederschlage stehenden Lösung durch Zufügung von Silbernitratlösung, vergrößern wir b, so vergrößern wir auch, da $\frac{a}{b \cdot c}$ konstant bleibt, auch a, d. h. wir machen, da AgCl nur sehr wenig löslich ist, die Fällung zu einer vollständigeren.

Man kann also die Löslichkeit eines Salzes vermindern dadurch, daß man die Konzentration eines der Ionen des Salzes in der Lösung erhöht, d. h. einen Ueberschuß des Fällungsmittels anwendet. Dasselbe

würden wir erreichen, wenn wir bei Fällung von Silber durch Salzsäurezusatz die Menge an Chlorion in der Flüssigkeit vergrößern würden[1]).

Auch bei der zuweilen, z. B. bei Ferrisalzen, analytisch verwerteten zersetzenden, hydrolytischen Wirkung des Wassers kommt das Massenwirkungsgesetz in Betracht. Die neutralen Ferrisalze sind in wässriger Lösung zu einem gewissen Betrag hydrolytisch gespalten, z. B. nach

$$FeCl^3 + HOH \rightleftarrows FeCl^2OH + HCl$$

$$Fe(C^2H^3O^2)^3 + 2HOH \rightleftarrows Fe(C^2H^3O^2)\ (OH)^2 + 2C^2H^4O^2.$$

Auch hier können wir — die Reaktion ist, wie durch die Doppelpfeile angedeutet, umkehrbar — durch Zusatz von Wasser und Erwärmen bei Ferriacetat die Umsetzung im Sinne des obern Pfeiles praktisch durchführen, d. h. alles Eisen als basisches Ferriacetat fällen. Umgekehrt, im Sinne des untern Pfeiles, verläuft die Reaktion in der Kälte (und bei Ueberschuß von Essigsäure). Wir müssen hier also in stark verdünnter Lösung unter Erhitzung arbeiten, wenn wir die Fällung durch-

---

1) Wenn wir bei

$$Ag^{\cdot} + Cl' = AgCl$$

die Ionenkonzentration des $Ag^{\cdot}$ mit a, die des Cl' mit b, die Konzentration des nicht ionisierten AgCl mit c bezeichnen, so gilt die Gleichung

$$ab = c \,.\, k.$$

k ist für gleichbleibende Temperatur eine Konstante; das Produkt ab ist das „Löslichkeitsprodukt“ und hat für jede gesättigte Lösung einen bestimmten Wert. Bleibt es unter diesem Wert, so scheidet sich nichts aus, geht es darüber, so findet Abscheidung statt.

Fügen wir Silberion (als $AgNO^3$) zu, vergrößern wir also a und damit auch c . k, so tritt vollständigere Fällung ein, ebenso bei Zufuhr von Chlorion (als NaCl). Wir können auf diese Weise die Fällung zu einer praktisch vollständigen machen.

führen wollen; wir müssen heiß abfiltrieren, wenn sich der Niederschlag nicht wieder lösen soll.

Hieher gehört z. B. auch die Fällung basischer Salze aus Antimon- und Wismutlösungen.

Von der Hydrolyse hängt unter Umständen auch die Reaktion der Salze ab. Wasserstoffsalze (= Säuren) reagieren im allgemeinen sauer, färben z. B. Lackmusfarbstoff rot. Die Stärke der Reaktion hängt von der Stärke der Säure, d. h. von dem Betrage ab, zu der die Säure in das betreffende Anion und in Wasserstoff gespalten ist; die Reaktion kommt dem Wasserstoffion zu. Hydroxylsalze (= Basen) zeigen analog stärkere oder schwächere alkalische Reaktion, d. h. bläuen z. B. mehr oder weniger den geröteten Lackmusfarbstoff, die alkalische Reaktion kommt dem Hydroxylion zu. Die Neutralsalze nun zeigen im allgemeinen keine Reaktion gegen Pflanzenfarben; sind sie aber hydrolytisch gespalten, so tritt die Reaktion der Spaltstücke hervor, Salze der starken Säuren können sauer reagieren, Salze starker Basen alkalisch. Es hängt dies dann davon ab, wie weit eben die Spaltstücke ionisiert sind. $MgSO^4$ ist z. B. nur ionisiert in $Mg^{\cdot\cdot}$ und $SO^{4''}$, reagiert also neutral. $ZnSO^4$ ist dagegen teilweise hydrolysiert zu $Zn(OH)^2$ und H^2SO^4. Von diesen ist $Zn(OH)^2$ nur zu geringem Betrage, H^2SO^4 dagegen praktisch vollständig ionisiert. Es bleibt also hier Ueberschuß an Wasserstoffionen, d. h. die Zinksulfatlösung reagiert sauer.

Die bei Reaktionen stattfindenden Umsetzungen werden durch die Umsetzungsgleichungen ausgedrückt. Man kann nun bei Ionenreaktionen entweder nur die Umsetzungen der Ionen berücksichtigen z. B.

$$2K^{\cdot} + PtCl^{6''} = K^2PtCl^6,$$

oder man kann die auch für die sonstigen Reaktionen üblichen Gesamtgleichungen wählen, z. B.

$$H^2PtCl^6 + 2KCl + K^2PtCl^6 + 2HCl.$$

In dieser Anleitung sollen, der Einheitlichkeit halber, die Gesamtgleichungen, wie früher üblich, beibehalten werden.

I. VERHALTEN DER BASEN.

ERSTE GRUPPE.

Die *Kalium-*, *Natrium-* und *Ammoniumverbindungen* sind im allgemeinen löslich. Sie enthalten die einwertigen Kationen $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $NH^{4\cdot}$. Im wässerigen Ammoniak haben wir neben NH^3 z. T. $NH^{4\cdot}OH'$, wie aus der Bläuung des roten Lackmuspapiers hervorgeht. — Die *Kalium-*, *Natrium-* und *Ammoniumverbindungen* werden durch die Gruppenreagentien HCl, H^2S, NH^3, $(NH^4)^2S$ und $(NH^4)^2CO^3$ nicht gefällt und lassen sich durch die folgenden Reaktionen unterscheiden.

1. Kaliumverbindungen.

a) Sie werden aus neutraler oder saurer Lösung durch Platinchlorid (resp. Platinichlorwasserstoffsäure, H^2PtCl^6) gefällt als gelbes, krystallinisches Kaliumplatinchlorid, K^2PtCl^6 oder $2KCl \cdot PtCl^4$.

$$H^2PtCl^6 + 2KCl = K^2PtCl^6 + 2HCl.$$

(Es verbindet sich hiebei das Anion $PtCl^{6''}$ mit 2 Kationen $K^{\cdot}$).

Der Niederschlag scheidet sich aus verdünnten Lösungen erst allmählich aus; Alkohol, worin er unlöslich, begünstigt seine Abscheidung. — Er erweist sich, unter dem Mikroskop betrachtet, als aus Oktaedern bestehend.

b) In neutralen Lösungen der Kaliumsalze erzeugt saures weinsaures Natrium einen körnig kry-

stallinischen Niederschlag, saures weinsaures Kalium $HKC^4H^4O^6$:

$$HNa(C^4H^4O^6) + KNO^3 = HK(C^4H^4O^6) + NaNO^3.$$

Alkalische Lösungen versetzt man hiebei mit etwas Essigsäure $H(C^2H^3O^2)$. Auch kann man mit Weinsäure fällen, doch ist hiebei essigsaures Natrium zuzusetzen:

$$H^2C^4H^4O^6 + KNO^3 + NaC^2H^3O^2 = HK(C^4H^4O^6) + NaNO^3 + H{\cdot}C^2H^3O^2.$$

Verdünnte Kaliumlösungen geben erst bei längerem Stehen den stets körnig krystallinischen Niederschlag. (Es verbindet sich das einwertige Anion $C^4H^4O^6H'$ mit $K^{\cdot}$).

c) Kieselfluorwasserstoffsäure fällt durchscheinendes Kieselfluorkalium, K^2SiFl^6, anscheinend amorph (Verbindung des Anions $SiFl^{6''}$ mit $2K^{\cdot}$).

Dieses Salz ist in heißem Wasser ziemlich leicht löslich.

d) Eine Lösung von Natriumkobaltinitrit[1]) gibt in einigermaßen konzentrierten Kaliumsalzlösungen sofort einen gelben krystallinischen Niederschlag von salpetrigsaurem Kobaltoxydkali (Kalium-Kobaltinitrit) $Co(NO^2)^3 . 3KNO^2$ (Verbindung des komplexen Anions $'''Co(NO^2)^6$ mit $3K^{\cdot}$):

$$Co(NO^2)^3 + xNaNO^3 + 3KCl = K^3Co(NO^2)^6 + 3NaCl + (x-3)NaNO^2.$$

Bei verdünnten Lösungen tritt der Niederschlag allmählich ein; ganz verdünnte Lösungen geben keine Reaktion.

e) Die Kaliumsalze färben die Flamme blauviolett. Siehe III, a, 5: Prüfung der Flammenfärbung! Betrachtet man die Kaliumflamme durch ein mit Indigolösung gefülltes Prisma oder durch ein blaues Glas (Kobaltglas), so erscheint sie carmoisinrot.

---

1) Man versetze eine etwa zehnprozentige Lösung von Natriumnitrit mit etwas Kobaltchlorür und mit Essigsäure.

$H_2K_2Sb_2O_7$ abgeleitet vom Salz der metaarsenigen Säure. $KSbO_2$, gekocht mit KOH = $K_4Sb_2O_7$ zerfällt mit H_2O zu $K_2H_2Sb_2O_7$

2. Natriumverbindungen.

a) Versetzt man eine neutrale oder alkalische Natriumlösung mit einer Lösung von saurem pyroantimonsaurem Kalium, $H^2K^2Sb^2O^7$, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag von saurem pyroantimonsaurem Natrium, $H^2Na^2Sb^2O^7$ $(+ 6H^2O)$ (Verbindung des Anions $H^2Sb^2O^{7''}$ mit $2Na^{\cdot}$):

$$H^2K^2Sb^2O^7 + 2\,NaCl = H^2Na^2Sb^2O^7 + 2\,KCl.$$

Reiben der Gefäßwände mittels eines Glasstabes begünstigt die Abscheidung des Niederschlages, der in verdünnten Lösungen erst allmählich sich bildet und, unter dem Mikroskop betrachtet, sich immer als krystallinisch erweisen muß. Saure Natriumlösungen sind mit kohlensaurem Kalium zu neutralisieren [1]).

b) Platinchlorid fällt die Natriumlösungen nicht; ebenso entsteht durch Weinsäure kein Niederschlag. — (Natriumplatinchlorid bildet gelbrote Prismen.)

c) Natriumsalze erteilen der Flamme eine intensiv gelbe Färbung, welche die Kaliumfärbung verdeckt. Durch ein Indigoprisma oder Kobaltglas wird die Natriumflamme verdeckt.

3. Ammoniumverbindungen.

a) Die Ammoniumsalze flüchtiger Säuren sind durch ihre Flüchtigkeit charakterisiert.

b) Versetzt man die Lösung eines Ammoniumsalzes mit etwas Natronlauge, so entwickelt sich Ammoniakgas, am Geruch, sowie an der Braunfärbung eines feuchten Curcumapapieres zu erkennen (vgl. pag. 10!):

$$NH^4Cl + NaOH = NaCl + NH^3 + H^2O.$$

1) Die Lösung von saurem pyroantimons. Kalium bereitet man durch kurzes Kochen von 1 T. des Salzes mit 200 T. Wasser, Erkaltenlassen und Filtrieren.

NH^3 bildet mit H^2O dann NH^4OH. Die Reaktion wird durch das Hydroxylion des NH^4OH hervorgerufen.

Man kann das Ammoniak auch dadurch nachweisen, daß man einen mit einer Lösung von salpeters. Quecksilberoxydul befeuchteten Streifen von Filtrierpapier den entweichenden Dämpfen aussetzt; er wird sofort schwarz (vgl. bei Quecksilberoxydul).

c) Platinchlorid fällt gelbes krystallinisches Ammoniumplatinchlorid, $(NH^4)^2PtCl^6$ oder $2NH^4Cl \cdot PtCl^4$ (vgl. bei Kalium). — Das Doppelsalz bildet ebenfalls Oktaeder.

d) Weinsäure und saures weinsaures Natrium fällen krystallinisches saures weinsaures Ammonium, $H(NH^4)(C^4H^4O^6)$ (vgl. bei Kalium).

e) Bezüglich des Nachweises von Ammoniakspuren mittels der Neßlerschen Lösung vgl. Maßanalyse, Unters. d. Wassers.

f) Mit Natriumkobaltinitrit geben die Ammonverbindungen ähnlichen Niederschlag, wie die Kaliumsalze, nur ist die Reaktion weniger empfindlich.

ZWEITE GRUPPE.

Die Salze von *Baryum*, *Strontium*, *Calcium* und *Magnesium*, die zweiwertigen Kationen $Ba^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$ und $Mg^{\cdot\cdot}$ enthaltend, werden durch kohlensaure Alkalien gefällt; es entstehen Carbonate $BaCO^3$, $SrCO^3$, $CaCO^3$ (Verbindungen des zweiwertigen Anions $CO^{3''}$), bei Magnesium basisches Salz, z. B. $Mg^4(CO^3)^3(OH)^2$.

$$BaCl^2 + Na^2CO^3 = BaCO^3 + 2NaCl.$$

$$4MgSO^4 + 4Na^2CO^3 + H^2O = Mg^4(CO^3)^3(OH)^2 + 4Na^2SO^4 + CO^2.$$

In ursprünglich sauren Lösungen, sowie bei Anwendung des gewöhnlichen (anderthalbfach) kohlensauren Am-

moniums tritt erst beim Kochen vollständige Fällung ein. Das käufliche kohlens. Ammonium besteht aus gleichen Molekulen sauren kohlens. Ammoniums (NH^4HCO^3) und carbamins. Ammoniums ($NH^4 . O . CONH^2$); beim Lösen in Wasser geht das carbamins. Ammonium in neutrales kohlens. Ammonium über:

$$NH^4HCO^3 + NH^4 . O . CONH^2 + H^2O = NH^4HCO^3 + (NH^4)^2CO^3.$$

Beim Fällen entstehen infolge der Gegenwart von NH^4HCO^3 (resp. des einwertigen Anions CO^3H') teilweise lösliche saure Salze, z. B. $Ba(CO^3H)^2$, die dann beim Kochen zersetzt werden:

$$Ba(CO^3H)^2 = BaCO^3 + CO^2 + H^2O.$$

Ueber das Verhalten der Magnesiumsalze zu kohlensaurem Ammonium vergleiche unten! — Auch durch phosphors. Akalien werden die Salze dieser Gruppe gefällt (als Phosphate).

Bezüglich einiger Löslichkeitsverhältnisse sei angefügt: Von den Hydroxyden ist $Ba(OH)^2$ am leichtesten, $Sr(OH)^2$ schwer, $Ca(OH)^2$ sehr schwer löslich. Bei den Sulfaten ist $BaSO^4$ fast unlöslich, $SrSO^4$ schon weit leichter löslich, $CaSO^4$ ($+ 2H^2O$) am leichtesten löslich. — Von den Chloriden und Nitraten sind in absolutem Alkohol $BaCl^2$ und $Ba(NO^3)^2$ unlöslich, $CaCl^2$ und $Ca(NO^3)^2$ löslich, $SrCl^2$ löslich, aber $Sr(NO^3)^2$ unlöslich. (Vgl. Trennung der fünften Gruppe, I. Gang!)

1. Baryumsalze.

a) Schwefelsäure und die löslichen Sulfate, selbst Calcium- und Strontiumsulfatlösung fällen feinpulveriges schwefelsaures Baryum, $BaSO^4$, in Säuren unlöslich.

b) Kieselfluorwasserstoffsäure fällt krystallinisches Kieselfluorbaryum, $BaSiFl^6$.

In verdünnten Lösungen erfolgt die Fällung allmählich, Alkohol begünstigt sie.

c) Oxalsaures Ammonium gibt einen Niederschlag von oxals. Baryum, $BaC^2O^4 + H^2O$ (Verbindung des zweiwertigen Anions $C^2O^{4''}$), der sich frisch auch in Essigsäure und Oxalsäure löst.

d) Dichroms. Kalium fällt aus neutralen oder essigsauren Lösungen der Baryumsalze gelbes chroms. Baryum, $BaCrO^4$ (Verbindung des Chromations $CrO^{4''}$), in Salzsäure und in Salpetersäure löslich.

e) Baryumsalze färben die Flamme gelbgrün.

f) Mit kohlens. Natrium auf Kohle geglüht hinterlassen Baryumverbindungen eine weiße, ungeschmolzene Masse, die mit Kobaltsolution, $Co(NO^3)^2$-Lösung befeuchtet und geglüht grau wird[1]).

2. Strontiumsalze.

a) Schwefelsäure und die löslichen Sulfate, auch Calciumsulfat fällen aus Strontiumlösungen weißes, gewöhnlich krystallinisches schwefels. Strontium, $SrSO^4$. In verdünnten Lösungen, sowie bei Anwendung von Calciumsulfat erfolgt die Fällung nur allmählich. In Weingeist ist Strontiumsulfat unlöslich.

b) Kieselfluorwasserstoffsäure fällt Strontiumlösungen nicht.

c) Oxals. Ammonium fällt pulveriges oxals. Strontium, $SrC^2O^4(+ 2^1/_2H^2O)$, in Essigsäure und Oxalsäure schwer löslich.

1) Bezüglich dieser Reaktionen ist der Abschnitt „Prüfung auf der Kohle“ zu vergleichen.

d) Durch dichroms. Kalium werden die Strontiumsalze nicht gefällt.

e) Strontiumsalze färben die Flamme lebhaft carmoisinrot; durch das blaue Glas betrachtet erscheint die Flamme purpurrot.

f) Mit kohlens. Natrium auf Kohle geglüht hinterlassen die Strontiumverbindungen weiße ungeschmolzene Massen, die beim Glühen stark leuchten und, mit Kobaltsolution befeuchtet und geglüht, grau werden.

3. Calciumsalze.

a) Schwefelsäure fällt nur konzentrierte Calciumlösungen direkt als krystallinisches Calciumsulfat, $CaSO^4 + 2H^2O$. Verdünnte Lösungen werden entweder nur allmählich oder gar nicht gefällt. Dagegen tritt auf Zusatz von Alkohol stets, wenn auch langsam, Fällung ein.

b) Kieselfluorwasserstoffsäure fällt die Calciumlösungen nicht.

c) Oxals. Ammonium fällt pulveriges oxals. Calcium, $CaC^2O^4 + H^2O$ (oder aus verdünnten Lösungen teilweise mit $3H^2O$). Es löst sich leicht in Salzsäure oder Salpetersäure, nicht in Essigsäure oder Oxalsäure.

d) Dichroms. Kalium fällt Calciumsalze nicht.

e) Calciumsalze färben die Flamme gelbrot. Die Flamme erscheint durch ein blaues Glas betrachtet schwach grüngrau.

f) Mit kohlens. Natrium auf Kohle geglüht liefern die Calciumsalze eine weiße unschmelzbare, starkleuchtende Masse, die mit Kobaltlösung befeuchtet und geglüht grau wird.

4. Magnesiumsalze.

a) Ammoniak fällt aus neutralen Magnesiumsalzen nur einen Teil des Magnesiums als voluminöses Magnesiumhydroxyd, der andere Teil bleibt in Lösung. Man nahm früher an, daß hiebei ein Doppelsalz (resp. Salz eines komplexen Ions, z. B. $Mg(SO^4)^{2''}$) entstehe: $2MgSO^4 + 2NH^4OH = Mg(OH)^2 + (NH^4)^2Mg(SO^4)^2$, und daß diese Doppelsalze (komplexen Salze) durch geringen Ammoniaküberschuß nicht zerlegt werden. Ihre Bildung bewirke auch, daß Magnesiumverbindungen bei Gegenwart von überschüssigem Chlorammonium nicht durch Ammon gefällt werden, wie auch das gefällte Magnesiumhydroxyd sich in Chlorammonium löse:

$$Mg(OH)^2 + 4NH^4Cl = (NH^4)^2 \,.\, MgCl^4 + 2NH^4OH.$$

Durch neuere Untersuchungen ist nun festgestellt, daß die Nichtfällbarkeit eine Folge des Massenwirkungsgesetzes ist und die Reaktion erfolgt nach:

$$MgSO^4 + 2NH^4OH \rightleftarrows Mg(OH)^2 + (NH^4)^2SO^4.$$

Magnesiumhydroxyd ist etwas, wenn auch sehr wenig löslich in Wasser und dann in der Lösung fast völlig dissoziiert. Infolge dieses immerhin merklichen Gehaltes der Hydroxydlösung an Hydroxylionen wird Magnesium aus Lösungen durch die gleichfalls nur wenig dissoziierte Ammoniaklösung, die wenig Hydroxylionen enthält, nur teilweise gefällt; es entstehen durch die hiebei stattfindenden Umsetzungen in der Flüssigkeit in erheblicher Menge Ammoniumionen, durch welche die Hydroxylkonzentration unter das für die Fällung erforderliche Maß heruntergedrückt wird. Es wird Ammoniak dem Magnesiumhydroxyd gegenüber zur schwächeren Base. Die Fällung bleibt überhaupt aus, wenn infolge des Zusatzes der stark dissoziierten Ammoniumsalze von vorn-

herein Ammoniumionen in erheblicher Menge vorhanden sind.

b) Kalium-, Natrium-, Baryum-, Strontium- und Calciumhydroxyd fällen, besonders beim Kochen, weißes Magnesiumhydroxyd.

c) Kohlens. Kalium und Natrium fällen basisch kohlens. Magnesium (s. oben. Die freiwerdende Kohlensäure hat einen Teil des Magnesiums als saures kohlens. Salz in Lösung; beim Kochen wird dieser ebenfalls gefällt). Das Salz ist in Chlorammonium löslich. — Kohlens. Ammonium fällt anfangs nicht, allmählich aber entsteht ein Niederschlag. Bei Anwesenheit einer hinreichenden Menge von Chlorammonium tritt keine Fällung ein.

d) Phosphors. Natrium fällt phosphors. Magnesium. Setzt man aber vorher der Magnesiumlösung Salmiak und Ammoniak zu, so entsteht auf Zusatz von phosphors. Natrium ein krystallinischer Niederschlag von phosphors. Magnesium-Ammonium. Verbindung des dreiwertigen Anions $PO^{4'''}$; $MgNH^4PO^4$ ($+ 6H^2O$):

$$Na^2HPO^4 + MgSO^4 + NH^4OH = MgNH^4PO^4 + Na^2SO^4 + H^2O.$$

Der Zusatz von Salmiak hat den Zweck, die Fällung der Magnesiumsalze durch das Ammoniak zu verhindern. — Der Niederschlag ist stets krystallinisch: in verdünnten Lösungen entsteht er erst allmählich, rascher jedoch beim Reiben der Gefäßwände mittelst eines Glasstabes.

e) Mit kohlens. Natrium auf Kohle geglüht hinterlassen die Magnesiumverbindungen eine weiße, stark leuchtende Masse, die beim Glühen mit Kobaltsolution fleischrote Färbung annimmt.

DRITTE GRUPPE.

Die *Aluminium-* und *Chromoxydverbindungen* enthalten in ihren Salzen im Allgemeinen die dreiwertigen Kationen $Al^{\cdots}$ und $Cr^{\cdots}$; sie werden durch Ammoniak oder Schwefelammonium als Hydroxyde, durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt.

$$AlCl^3 + 3NH^4OH = Al(OH)^3 = 3NH^4Cl$$

$$2CrCl^3 + 3(NH^4)^2S + 6H^2O = 2Cr(OH)^3 + 3H^2S + 6NH^4Cl.$$

Chromhydroxyd ist in der Kälte in Ammoniak merklich löslich (mit rötlicher Farbe); es entstehen komplexe Chromammoniakhydroxyde, Verbindungen des Kations $Cr(NH^3)^{6\cdots}$, die durch Kochen der Lösung zerstört werden können.

Auch aufgeschlämmtes Baryumcarbonat fällt aus den Lösungen die Hydroxyde (neben basischem Salz) schon in der Kälte:

$$2AlCl^3 + 3BaCO^3 + 3H^2O = 2Al(OH)^3 + 3BaCl^2 + 3CO^2.$$

(Die Fällung der Hydroxyde wird durch Weinsäure, Citronensäure und andere organische Körper infolge der Bildung komplexer Anionen, resp. deren Verbindungen verhindert oder mindestens beeinträchtigt.)

1. Aluminiumverbindungen.

a) Kalium- und Natriumhydroxyd fällen, wie das Ammoniak, voluminöses Aluminiumhydroxyd: $Al(OH)^3$, im Ueberschuß des Kalium- und Natriumhydroxydes zu Kalium- und Natriumaluminat löslich:

$$Al(OH)^3 + 3NaOH + Na^3AlO^3 + 3H^2O.$$

Es bildet sich die Natriumverbindung des dreiwertigen Anions $AlO^{3'''}$.

Aluminiumhydroxyd ist in Wasser etwas löslich, nicht aber in Ammoniumsalzen; es ist Aluminiumhydroxyd colloidal.

Da das Aluminiumhydroxyd in Ammoniak unlöslich ist, wird es aus dem Aluminat durch Chlorammonium wieder gefällt:

$$Na^3AlO^3 + 3NH^4Cl = Al(OH)^3 + 3NH^3 + 3NaCl.$$

Durch Kochen werden die Aluminate nicht zersetzt. Die Lösung der Aluminate reagiert alkalisch.

Bezüglich der Fällung der Aluminiumsalze durch Baryumcarbonat s. oben!

b) Phosphors. Natrium fällt phosphors. Aluminium, $AlPO^4$, in Kalium- und Natriumhydroxyd löslich; unlöslich in Ammoniak:

$$AlPO^4 + 6NaOH = Na^3PO^4 + Na^3AlO^3 - 3H^2O.$$

Durch Chlorammonium wird aus der Lösung in Kalium- oder Natriumhydroxyd wieder phosphors. Aluminium gefällt:

$$Na^3PO^4 + Na^3AlO^3 + 6NH^4Cl = AlPO^4 + 6NaCl = 6NH^3 + 3H^2O.$$

c) Gibt man zur Lösung eines Aluminiumsalzes überschüssiges Natriumacetat, verdünnt mit Wasser und kocht, so fällt basisches Aluminiumacetat. — Es entsteht zunächst neutrales Aluminiumacetat und dies wird in der Siedehitze durch Hydrolyse (vgl. pag. 7) in unlösliches basisches Acetat und freie Essigsäure zerlegt:

$$Al^2(SO^4)^3 + 6NaC^2H^3O^2 + 2Al(C^2H^3O^2)^3 + 3Na^2SO^4$$
$$Al(C^2H^3O^2)^3 + 2H^2O = Al(OH)^2(C^2H^3O^2) + 2C^2H^4O^2.$$

d) Aluminiumverbindungen liefern, mit kohlens. Natrium auf Kohle geglüht, weißes unschmelzbares Oxyd; wird dieses mit Kobaltlösung befeuchtet und nochmals geglüht, so erhält man eine ungeschmolzene himmelblaue Masse, die Verbindung von CoO mit Al^2O^3 (Thénards Blau).

Himmel

O = Al - O - CO - O - Al = O

2. Chromoxydverbindungen.

a) Kalium- und Natriumhydroxyd fällen aus den Lösungen sowohl der grünen als der violetten Chromoxydsalze grünes Chromhydroxyd, das im Ueberschuß des Fällungsmittels (infolge der Bildung des Anions $CrO^{3'''}$) mit grüner Farbe löslich ist:

$$Cr(OH^3) + 3NaOH = Na^3CrO^3 + 3H^2O.$$

Diese Lösung wird sowohl durch Chlorammonium (s. vorige Seite) als auch durch Kochen gefällt:

$$Na^3CrO^3 + 3H^2O = Cr(OH)^3 + 3NaOH.$$

Der Vorgang ist reversibel:

$$Cr(OH)^3 + 3NaOH \rightleftarrows Na^3CrO^3 + 3H^2O.$$

Das durch Kochen aus der Lösung von Chromoxydalkali gefällte Chromhydroxyd scheint in Kalium- und Natriumhydroxyd unlöslich (also wohl ein wasserärmeres Hydroxyd) zu sein. Die Löslichkeit des Chromhydroxydes in Natronlauge wird durch die Anwesenheit von Eisenoxyd sehr beeinträchtigt.

b) Ammoniak fällt blaugraues Hydroxyd; die überstehende Flüssigkeit enthält, wenn in der Kälte gefällt wurde, eine geringe Menge Chromoxyd in Ammoniak gelöst; diese pfirsichrote Lösung scheidet beim Kochen sämtliches Chrom als Hydroxyd aus. Siehe oben!

c) Aus Chromlösungen kann das Chrom nicht als basisches Acetat gefällt werden (vgl. Aluminium).

d) Versetzt man eine alkalische Chromoxydlösung (vgl. a) mit Brom- oder Chlorwasser und erwärmt, so geht die grüne Farbe infolge der Bildung von Alkalichromat in gelb über:

$$2K^3CrO^3 + 3Br^2 + 4KOH = 2K^2CrO^4 + 6KBr + 2H^2O.$$

Es wird hiebei das Anion $CrO^{3'''}$ in das Chromation $CrO^{4''}$ übergeführt.

Neutralisiert man die gelbe Lösung und setzt essigs. Blei zu, so fällt gelbes Bleichromat:

$$K^2CrO^4 + Pb(C^2H^3O^2)^2 = PbCrO^4 + 2KC^2H^3O^2.$$

Auch durch Kochen der mit Bleisuperoxyd versetzten alkalischen Lösung tritt Gelbfärbung ein:

$$2K^3CrO^3 + 3PbO^2 = 2K^2CrO^4 + 2PbO + K^2PbO^2.$$

Das Bleioxyd bleibt im überschüssigen Alkali gelöst. Beim Ansäuern mit Essigsäure scheidet sich gelbes Bleichromat aus:

$$K^2PbO^2 + K^2CrO^4 + 4C^2H^4O^2 = PbCrO^4 + 4KC^2H^3O^2 + 2H^2O.$$

(Ueber den Nachweis als Ueberchromsäure vgl. bei Chromsäure!)

e) Schmilzt man Chromoxyd oder seine Salze mit kohlens. Natrium und salpeters. Natrium oder chlors. Kalium, so enthält die Schmelze chromsaures Salz; man erhält deshalb beim Ausziehen derselben mit Wasser eine gelbe Lösung von chroms. Natrium oder Kalium, die mit Bleilösung chroms. Blei als gelben Niederschlag liefert:

$$2Cr^2O^3 + 3O^2 + 4Na^2CO^3 = 4Na^2CrO^4 + 4CO^2$$

$$Na^2CrO^4 + Pb(C^2H^3O^2)^2 = PbCrO^4 + 2NaC^2H^3O^2.$$

f) Mit kohlens. Natrium auf Kohle geglüht liefern die Chromverbindungen grüne, oxydhaltige Schlacken. Die Phosphorsalzperle wird durch Chromverbindungen sowohl in der Oxydations- als Reduktionsflamme grün gefärbt[1]).

VIERTE GRUPPE.

Eisenoxydul-, *Eisenoxyd-*, *Kobalt-*, *Nickel-*, *Mangan-* und *Zinksalze* enthalten in ihren Salzen meist die Kationen

1) Bezüglich der Perlenreaktion vgl. den Abschnitt „Prüfung in der Phosphorsalzperle".

$Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$ und $Zn^{\cdot\cdot}$. Sie werden durch Schwefelammonium als Sulfide, durch Alkalien und Ammoniak als Hydroxyde niedergeschlagen. Bei einigen dieser Metalle lösen sich die Hydroxydniederschläge jedoch im Ueberschusse des Fällungsmittels (Ammoniak: Co, Ni, Zn: Alkali: Zn) wieder auf. Sie entstehen überhaupt nicht bei Anwesenheit von Ammonsalzen, Eisenoxydsalze ausgenommen. Schwefelwasserstoff fällt die Lösungen nicht, solange sie freie Mineralsäuren enthalten.

1. Eisenoxydulsalze.

a) Kali, Natron und Ammoniak fällen in luftfreien Lösungen weißes Hydroxydul, $Fe(OH)^2$, das aber sehr rasch durch Sauerstoffaufnahme grün-schwarz und schließlich rotbraun wird. Ammonsalze beeinträchtigen die Fällung, deshalb ist sie unvollständig: Bildung von z. B. $(NH^4)^2[FeCl^4]$? vgl. bei Magnesium! Es scheidet sich jedoch aus diesen alkalischen Lösungen infolge der Sauerstoffaufnahme allmählich schwarzes Hydroxyduloxyd und braunrotes Hydroxyd ab.

b) Schwefelammonium fällt schwarzes, in Schwefelammonium unlösliches, in Salz- und Salpetersäure leicht lösliches Eisensulfür oder Ferrosulfid, FeS. Sehr verdünnte Lösungen werden zunächst nur grün gefärbt. — Das Eisensulfür oxydiert sich an der Luft und färbt sich infolge dessen rotbraun.

c) Ferrocyankalium erzeugt einen weißen, rasch sich bläuenden Niederschlag, Ferricyankalium einen tiefblauen Niederschlag von Turnbull's Blau (vgl. bezüglich der Formeln etc. bei Ferro- und Ferricyanwasserstoff); Rhodankalium gibt keine Reaktion.

d) Durch Erwärmen mit Salpetersäure werden die Eisenoxydulsalze (unter Uebergang von $Fe^{\cdot\cdot}$ in $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$) zu Oxydsalzen oxydiert:

$$6FeSO^4 + 2HNO^3 + 3H^2SO^4 = 3Fe^2(SO^4)^3 + 2NO + 4H^2O.$$

Ebenso können wir durch Chlorwasser $Fe^{\cdot\cdot}$ in $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ überführen.

e) Auf Kohle mit kohlens. Natrium geglüht liefern die Eisenoxydul- und Eisenoxydverbindungen ungeschmolzenes, schwarzes Eisen. — Geben bei Reduktion im Kohlenstäbchen[1]) metallglänzende duktile magnetische Flitterchen. Mit Salpetersäure und etwas Salzsäure betropft geben diese beim Erwärmen einen gelben Fleck, der durch Ferrocyankalium blaue Färbung annimmt. — Die Phosphorsalzperle wird in der Oxydationsflamme gelb bis dunkelrot gefärbt; doch wird sie beim Erkalten heller bis farblos. Die Reduktionsperle ist grün bis farblos.

2. Eisenoxydsalze.

Spinelle

a) Kalium- und Natriumhydroxyd sowie Ammoniak fällen voluminöses rotbraunes Hydroxyd, $Fe(OH)^3$, in Ammoniak und Ammoniumsalzen unlöslich. (Bezüglich der Gegenwart organischer Körper gilt dasselbe wie für Al und Cr, vgl. pag. 19.)

b) Durch Baryumcarbonat wird Eisenhydroxyd gefällt. (Vgl. Aluminium!)

c) Schwefelwasserstoff reduziert unter Schwefelabscheidung die Oxydlösungen zu Oxydullösungen (unter Uebergang von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ in $Fe^{\cdot\cdot}$):

$$2FeCl^3 + H^2S = 2FeCl^2 + 2HCl + S.$$

1) Bezüglich der Reduktionen im Kohlenstäbchen vgl. den Abschnitt „Bunsen'sche Flammenreaktionen".

$FeSO_4 + HNO_3 + H_2SO_4$

$K_2Cr_2O_7 + K_3Cr_2O_7 \rightarrow$

$K_2Cr_2O_7 + HCl \rightarrow$

$MnO_2 + 2KCl + H_2O$

$PbCl_2 + 2HCl$

Mary

Betty

Weitgesteckte Ziele.

Bringen

Bringen

21/12 [illegible]

59 · 1820

1180

472

59

107380

5,9

20 : 18 = 1

40

3

3,9

3,64

1000 · 40 : 18,2

1000

1000 · 107,38 = 9

59

10989,6

0,1099

1000 · 107,38 · 18,2

1000

0,0059 · 0,1099

32

436

392

1000 · 107,38 : 1 = 1000 · x

0,004 · 0,99

10000,107 3348 = 0,0

0,0059 · 0,1

4

Anna [illegible]

Paket Aetzoff [illegible] Soll ich sie auf den Turm tragen? Unterjacken untergeschickt, Angeschrieben

Heizung ist aufgesetzt

Modern hierst wahrscheinlich durch Gottfrid

Klara [illegible] Blumen! Stubenmädchen [illegible] Karen u.

Blumen heute draußen

Leipziger Tubbs Sachen wie mit evt. Koffer mit Auszug? oder andere Koffer herschicken

Eingemacht Bohnen u. Rhabarber

Brief rückgeschickt

Mädchen bis rausgegeben. schwarz Wisdorff nicht Koch

Rosa Frankischen Hof

Bettvorleger Lehrer Lotte

Pflaumen abgeschickt

d) Schwefelammonium fällt Eisensulfür, FeS, neben Schwefel:

$$2FeCl^3 + 3(NH^4)^2S = 2FeS + S + 6NH^4Cl.$$

e) Versetzt man eine Eisenchloridlösung mit essigs. Natrium, so färbt sie sich zunächst durch Bildung von essigs. Eisen [Ferriacetat, $Fe(C^2H^3O^2)^3$] dunkelrot:

$$FeCl^3 + 3NaC^2H^3O^2 = 3NaCl = Fe(C^2H^3O^2)^3.$$

Beim Kochen der genügend verdünnten Lösung wird durch Hydrolyse (vgl. pag. 7) sämtliches Eisen mit einem Teil der Essigsäure als basisches Salz in Form eines flockigen braunroten Niederschlages ausgeschieden:

$$Fe(C^2H^3O^2)^3 + 2H^2O = Fe(OH)^2C^2H^3O^2 + 2C^2H^4O^2.$$

f) Ferrocyankalium fällt Berlinerblau, Ferricyankalium gibt eine dunklere Färbung (man vergl. bei Ferro- und Ferricyanwasserstoff). Rhodankalium erzeugt unter Bildung von Eisenrhodanid in sauren Lösungen eine intensiv blutrote Färbung:

$$FeCl^3 + 3KCNS = Fe(CNS)^3 + 3KCl.$$

In höchst verdünnten Lösungen ist letztere Färbung blaßrot. Beim Ausschütteln der Lösung mit Aether geht Rhodanid, weil nicht dissoziiert, in den Aether über. (Vgl. auch Kobalt, g!)

g) Eisenoxydsalze werden durch Zink und Salzsäure, sowie durch schweflige Säure zu Oxydulsalzen reduziert (Uebergang von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ in $Fe^{\cdot\cdot}$!):

$$2FeCl^3 + Zn = 2FeCl^2 + ZnCl^2$$

$$2FeCl^3 + SO^2 + 2H^2O = 2FeCl^2 + H^2SO^4 + 2HCl.$$

h) Bezüglich des Verhaltens auf Kohle, in der Bunsenflamme sowie in der Phosphorsalzperle siehe bei Eisenoxydul.

3. Kobaltsalze.

a) Kalium- und Natriumhydroxyd fällen aus Kobaltoxydulsalzlösungen in der Kälte

blaue basische Salze, in der Siedhitze rosenrotes Kobalthydroxydul, $Co(OH)^2$. Die Niederschläge werden an der Luft (durch Oxydation) bald mißfarbig. Sie sind im Ueberschuß des Fällungsmittels unlöslich. Ammon bewirkt teilweise dieselben Niederschläge, sie sind aber im Ueberschuß des Fällungsmittels zu einer rötlichen, durch Oxydation an der Luft sich bräunenden Flüssigkeit löslich (Bildung von Kobaltammoniakionen!). Ammonsalze verhindern die Fällung.

b) Gibt man zu einer Kobaltoxydullösung Kali- oder Natronlauge und dann Bromwasser oder Chlorkalk und erhitzt zum Sieden, so fällt (unter Ueberführung der Kobalto- in Kobaltiionen) braunschwarzes Kobalthydroxyd, unlöslich in einer Mischung von Ammoniak- und Chlorammoniumlösung:

$$Br^2 + 2KOH = BrK + KBrO + H^2O$$
$$2Co(OH)^2 + KBrO + H^2O = 2Co(OH)^3 + KBr.$$

c) Schwefelammonium fällt schwarzes Schwefelkobalt, CoS, im Ueberschuß des Fällungsmittels, in verdünnter Salzsäure unlöslich, in Königswasser löslich zu Kobaltchlorür:

$$3CoS + 6HCl + 2HNO^3 = 3CoCl^2 + 3S + 2NO + 4H^2O.$$

(Kobalt ist in saurer Lösung trotz der Unlöslichkeit des Schwefelkobalts nicht als Sulfid fällbar. Man nimmt an, es löse sich in verdünnten Säuren so langsam, daß es unlöslich erscheint.)

d) Versetzt man die Lösung eines neutralen Kobaltsalzes mit überschüssigem salpetrigs. Kalium und Essigsäure, so entsteht in konzentrierten Lösungen sofort, in verdünnten allmählich ein gelber, krystallinischer Niederschlag von salpetrigs. Kobaltoxyd-Kali $Co(NO^2)^3 . 3KNO^2$ (= Kaliumkobaltinitrit $K^3Co(NO^2)^6$. Verbindung des komplexen Ions $Co(NO^2)^6$ mit 3K):

$$CoCl^2 + 7KNO^2 + 2C^2H^4O^2 = K^3Co(NO^2)^6 + 2KC^2H^3O^2 + 2KCl + NO + H^2O.$$

Es muß wirklich freie Essigsäure vorhanden sein, um salpetrige Säure (zur Oxydation, zur Ueberführung von $Co^{\cdot\cdot}$ in $Co^{\cdot\cdot\cdot}$) in Freiheit zu setzen. Freie Salzsäure darf nicht zugegen sein: vorkommenden Falls ist also vor dem Zusatz der Essigsäure essigs. Natrium hinzuzufügen ($NaC^2H^3O^2 + HCl = NaCl + C^2H^4O^2$). — Soll alles Kobalt gefällt werden, und will man bei verdünnten Lösungen überhaupt sicher gehen, so läßt man ca. 24 Stunden (an einem mäßig warmen) Orte stehen.

e) Gibt man zu einer Kobaltoxydullösung Cyankalium, so fällt bräunlichweißes Cyanür, das sich in überschüssigem Cyankalium zu Kobaltcyanürcyankalium (= Kobaltocyankalium) löst. Kocht man diese Lösung (bei Gegenwart von überschüssigem Cyankalium) oder fügt Bromwasser zu, so entsteht auch bei Gegenwart überschüssiger Alkalilauge Kobalticyankalium, die Kaliumverbindung des komplexen Anions $CoC^6N^{6'''}$, aus der durch Säure kein Kobaltcyanid gefällt wird:

$$CoCl^2 + 2KCN = Co(CN)^2 + 2KCl$$
$$Co(CN)^2 + 4KCN = K^4CoC^6N^6$$
$$4K^4CoC^6N^6 + O^2 + 2H^2O = 4K^3CoC^6N^6 + 4KOH$$
$$2CoK^4C^6N^6 + Br^2 = 2K^3CoC^6N^6 + 2KBr.$$

f) Die Lösungen der Kobaltsalze sind rot gefärbt; dies ist die Farbe des Kobaltoions, $Co^{\cdot\cdot}$. Die nicht ionisierten Salze, z. B. wasserfreies Kobaltchlorür, sind blau. Gibt man deshalb zu einer konzentrierten Lösung von $CoCl^2$ konzentrierte Salzsäure, so tritt Blaufärbung ein. (Zurückdrängung der Ionisation!)

g) Durch Rhodanammon entsteht in Kobaltsalzlösungen Ammoniumkobaltorhodanid $(NH^4)^2[Co(CNS)^4]$, das mit intensiv blauer Farbe gelöst bleibt:

$$CoCl^2 + 4(NH^4)CNS \rightleftharpoons (NH^4)^2Co(CNS)^4 + 2NH^4Cl.$$

Durch Verdünnung mit viel Wasser schlägt die Farbe unter Zerlegung nach

$$(NH^4)^2Co(CNS)^4 = Co(CNS)^2 + 2(NH^4)CNS$$

in rot, die Farbe der Kobaltsalze, um. Schüttelt man aber die blaue Lösung mit Amylalkohol, so färbt sich dieser blau, indem die unzersetzte Verbindung in Lösung geht.

(Sollte die Farbe durch die rote Farbe eventuell gebildeten Eisenrhodanids (vgl. pag. 25) beeinträchtigt oder verdeckt sein, so schüttele man mit etwas Sodalösung, wodurch Eisenrhodanid zersetzt wird, aber nicht das Kobaltsalz; die blaue Färbung wird dann zum Vorschein kommen. — Bezüglich des Grundes der Blaufärbung vgl. oben f!)

h) Auf Kohle mit kohlens. Natrium geglüht hinterlassen die Kobaltverbindungen dunkle ungeschmolzene Massen (Metall). Geben bei Reduktion im Kohlenstäbchen duktile, weiße, glänzende und magnetische Metallflitterchen, die sich in Salpetersäure mit roter Farbe lösen. — Sie färben die Phosphorsalzperle sowohl in der Oxydations- als Reduktionsflamme intensiv blau.

4. Nickelsalze.

a) Kalium- und Natriumhydroxyd fällen hellgrünes Nickelhydroxydul, $Ni(OH)^2$, im Ueberschuß des Fällungsmittels unlöslich. Ammon in geringer Menge fällt teilweise grünes Hydroxydul, im Ueberschuß des Ammons mit blauer Farbe löslich; es entstehen Verbindungen komplexer Nickelammoniakkationen. Bei Gegenwart von Ammonsalzen tritt überhaupt keine Fällung ein.

b) Versetzt man eine Nickeloxydulsalzlösung mit Alkali und Brom oder mit Chlorkalk und erhitzt, so wird unter Ueberführung von $Ni^{\cdot\cdot}$ in $Ni^{\cdot\cdot\cdot}$ schwarzes Hydroxyd gefällt, in einer Mischung von Ammoniak und Chlorammoniumlösung löslich. Vgl. Kobalt, b.

c) Schwefelammonium fällt schwarzes Schwefelnickel, NiS, in überschüssigem Schwefelammonium (besonders bei Gegenwart von Ammoniak) etwas mit brauner Farbe löslich. Diese Lösung von Schwefelnickel in Schwefelammonium zersetzt sich beim Kochen, besonders nach Zusatz von etwas Essigsäure, unter Abscheidung des gelösten Nickelsulfürs. — Gegen Säuren verhält sich Schwefelnickel wie Schwefelkobalt.

d) Durch salpetrigs. Kalium werden Nickelsalze unter den bei Kobalt angeführten Bedingungen nicht gefällt.

e) Cyankalium fällt grünes, im Ueberschusse zu $K^2NiC^4N^4$ lösliches Cyanür; gibt man zur Lösung Bromwasser und Alkali, so fällt schwarzes Oxydhydrat (Unterschied von Kobalt!):

$$NiCl^2 + 2KCN = Ni(CN)^2 + 2KCl$$
$$Ni(CN)^2 + 2KCN = K^2NiC^4N^4$$
$$2K^2NiC^4N^4 + 9Br^2 + 6NaOH = 2Ni(OH)^3 + 4KBr + 8BrCN + 6NaBr.$$

f) Versetzt man eine neutrale oder ammoniakalische Nickelsalzlösung mit einer alkoholischen Lösung von Dimethylglyoxim, so entsteht ein scharlachroter, in Wasser unlöslicher Niederschlag. (Das Dimethylglyoxim (= Diacetyldioxim) ist $CH^3 . C(NOH)\text{-}C(NOH) . CH^3$; das Nickelsalz hat die Formel $NiC_8H_{14}N_4O_4$, resp. $Ni(CH^3)^2C^2(NO)^2 + (CH^3)^2C^2(NOH)^2$.) Kobaltsalze werden nicht gefällt.

g) Gibt man zu einer Nickelsalzlösung etwas Chlorammonium, dann Ammoniak im Ueberschuß, weiter einige ccm einer 10%igen Dicyandiamidinsulfatlösung und nun Kalilauge bis zum Verschwinden der blauen Färbung, so entsteht sofort oder doch nach kurzer Zeit ein gelber, krystallinischer Niederschlag. Man nehme nicht zu wenig Ammoniak und genügend Dicyandiamidinsulfatlösung. (Dicyandiamidin, $C^2H^6N^4O$, ist Guanylharnstoff $HN = C\overset{NH^2}{}\!-\!NH . CO . NH^2$; das Nickelsalz hat die Formel $Ni(C^2H^5N^4O)^2 + 2H^2O$.)

h) Auf Kohle geglüht (mit Na^2CO^3) liefern die Salze dunkle ungeschmolzene Massen (Metall). Bei Reduktion im Kohlenstäbchen verhalten sich die Nickelsalze wie die Kobaltsalze; die Lösung der Flitter in Salpetersäure ist grün. — Die Phosphorsalzperle ist in der Oxydationsflamme rötlich bis braunrot, beim Erkalten gelb bis gelbrot. Die Reduktionsperle gleicht bei Anwendung von Phosphorsalz der Oxydationsperle. Die Boraxperle dagegen (in der Oxydationsflamme heiß rötlich, beim Erkalten blasser werdend) trübt sich und wird grau in der Reduktionsflamme durch Ausscheidung von metallischem Nickel. Zusatz von etwas Zinn begünstigt diese Reduktion.

5. Mangansalze.

a) Kalium- und Natriumhydroxyd, sowie Ammon (letzteres teilweise, vgl. bei Magnesium pag. 17) fällen weißes, im Ueberschuß der Fällungsmittel unlösliches Manganhydroxydul, $Mn(OH)^2$, das sich aber an der Luft unter Bildung von Hydroxyd, $Mn(OH)^3$, rasch bräunt. — Die ammoniakalischen Lösungen des Manganhydroxyduls färben sich bei Luftzutritt braun und scheiden braunes Hydroxyd (MnO^3H^3) ab.

Die Oxydation resp. Fällung wird durch Wasserstoffsuperoxyd zur vollständigen gemacht.

b) Mangansalze werden durch Kalium- und Natriumcarbonat als weißes Carbonat gefällt, nicht aber durch aufgeschlämmtes Baryumcarbonat.

c) Mangansalze werden nicht gefällt beim Kochen der mit Natriumacetat versetzten Lösung (vergl. Eisenoxyd, e).

d) Schwefelammonium fällt fleischrotes, wasserhaltiges Schwefelmangan, MnS, in Essigsäure und Salzsäure leicht löslich. (Zuweilen geht das fleischrote, wasserhaltige in grünes, wasserfreies Sulfür über.) Das Schwefelmangan oxydiert sich leicht an der Luft und färbt sich dunkelbraun.

e) Gibt man zu einer Manganlösung Alkali und Bromwasser oder Chlorkalk und kocht, so fällt braunes Hyperoxydhydrat:

$$MnCl^2 + 2NaOH + NaBrO = MnO^3H^2 + 2NaCl + NaBr.$$

f) Schmilzt man eine Manganverbindung mit Soda und Salpeter auf Platinblech, so erhält man eine grüne, mangans. Alkali (= Kaliummanganat, die Verbindung des zweiwertigen Manganations $MnO^{4''}$) enthaltende Schmelze:

$$MnO + O^2 + Na^2CO^3 = Na^2MnO^4 + CO^2.$$

Beim Ausziehen der Schmelze mit Wasser entsteht daraus übermangansaures Kalium (= Kaliumpermanganat, Verbindung des einwertigen Permanganations $MnO^{4'}$) und unlösliches, braunes Manganhyperoxydhydrat:

$$3K^2MnO^4 + 3H^2O = MnO^3H^2 + 2KMnO^4 + 4KOH.$$

Ersteres geht mit roter Farbe in Lösung.

g) Gibt man zur Lösung eines Mangansalzes konz. Salpetersäure und überschüssiges Bleisuperoxyd

und erwärmt, so entsteht rote Uebermangansäure:

$$2MnSO^4 + 5PbO^2 + 6HNO^3 = 2HMnO^4 + 2PbSO^4 + 3Pb(NO^3)^2 + 2H^2O.$$

Die Färbung tritt besonders hervor, wenn das überschüssige Bleisuperoxyd sich abgesetzt hat.

h) Auf Kohle liefern die Manganverbindungen beim Glühen mit kohlens. Natrium dunkle, ungeschmolzene Massen (Metall). Sie färben die Phosphorsalzperle in der Oxydationsflamme violett (Oxydsalz); die Reduktionsperle ist farblos (Oxydulsalz).

6. Zinksalze.

a) Kalium- und Natriumhydroxyd, wie Ammoniak bewirken einen weißen Niederschlag von Zinkhydroxyd, $Zn(OH)^2$, im Ueberschuß des Fällungsmittels löslich, z. B. zu K^2ZnO^2, der Kaliumverbindung des Zinkatanions $ZnO^{2''}$, Kaliumzinkat:

$$Zn(OH)^2 + 2KOH = K^2ZnO^2 + 2H^2O,$$

bezw. unter Bildung von komplexen Zinkammoniakverbindungen.

Diese Lösungen reagieren alkalisch; mit Schwefelwasserstoff liefern sie Schwefelzink.

b) Zinksalze werden durch Natrium- und Kaliumcarbonat als basisches Carbonat weiß gefällt. Ammoncarbonat fällt ebenfalls, doch löst sich der Niederschlag im Ueberschusse in der Kälte auf. Baryumcarbonat fällt nicht.

c) Zinksalze werden durch Kochen mit Natriumacetatlösung nicht gefällt. Entsteht, wie häufig, ein schwacher Niederschlag, so beruht dies auf hydrolytischer Spaltung des bei der Reaktion gebildeten Zinkacetates:

$$Zn(C^2H^3O^2)^2 + 2H^2O \rightleftharpoons Zn(OH)^2 + 2C^2H^4O^2.$$

Diese Fällung kann also durch Zusatz weniger Tropfen Essigsäure vermieden werden.

d) Schwefelammonium fällt weißes Schwefelzink, ZnS, in Salzsäure leicht löslich, in Essigsäure unlöslich.

e) Zinksalze, mit kohlens. Natrium auf Kohle der Reduktionsflamme ausgesetzt, liefern einen in der Hitze gelben, beim Erkalten weiß werdenden Beschlag (Oxyd). Der Metallbeschlag nach Bunsen ist schwarz mit braunem Anflug; Oxydbeschlag weiß, ebenso Jodid- und Sulfidbeschlag. — Befeuchtet man das Zinkoxyd mit Kobaltsolution und glüht nochmals, so erhält man die zeisiggrüne Verbindung von CoO mit ZnO (Rinmanns Grün).

FÜNFTE GRUPPE.

Silber-, *Blei-*, *Quecksilberoxydul-*, *Quecksilberoxyd-*, *Wismut-*, *Kupfer-* und *Cadmiumsalze* (mit den Ionen $Ag^{\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Cd^{\cdot\cdot}$) werden durch Schwefelwasserstoff sowohl aus saurer, als neutraler und alkalischer Lösung gefällt. Die Sulfide sind in verdünnten Säuren und in Alkalisulfiden unlöslich (vgl. wegen der letzteren jedoch bei Kupfer und Quecksilber). — Sie sind in 2 Gruppen getrennt durch ihr Verhalten zu Salzsäure: die Silber-, Blei- und Quecksilberoxydulsalze werden durch diese gefällt, die anderen nicht.

1. Silbersalze.

a) Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd und Ammon fällen graubraunes Silberoxyd, Ag^2O, nur im Ueberschuß des Ammoniaks löslich infolge Bildung komplexer Silberammoniakkationen $Ag(NH^3)^2$.

b) Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen schwarzes Schwefelsilber,

Ag^2S, in verdünnten Säuren und Schwefelalkalien unlöslich. Kochende Salpetersäure löst es zu salpeters. Silber, $AgNO^3$. Schwefelsilber ist auch in Cyankalium löslich zu Kaliumsilbercyanid, der Verbindung des komplexen Anions $AgC^2N^{2\prime}$:

$$Ag^2S + 4KCN = 2KAgC^2N^2 + K^2S.$$

c) Salzsäure fällt weißes, käsiges Chlorsilber, AgCl, in Salpetersäure unlöslich. Am Licht wird es (unter Abgabe einer geringen Menge Chlors) violett, dann schwarz. In Ammoniak löst es sich leicht infolge der Bildung eines komplexen Silberammoniakkations; aus dieser Lösung wird es durch Salpetersäure wieder gefällt: unter Bildung von Ammoniumnitrat entsteht das Chlorid des Silberions.

Auch in Cyankalium ist das Chlorsilber löslich: $AgCl + 2KCN = KAgC^2N^2 + KCl$.

d) Wird eine Silberverbindung mit kohlens. Natrium auf Kohle geglüht, so erhält man ein weißes duktiles Silberkorn, gewöhnlich ohne Beschlag. Zuweilen entsteht hiebei ein geringer rotbrauner Oxydbeschlag. Die Reduktion gelingt leicht im Kohlenstäbchen; die salpeters. Lösung des Kornes liefert mit Salzsäure Chlorsilber.

2. Bleisalze.

a) Kalium-, Natriumhydroxyd und Ammon fällen weißes Bleihydroxyd, $Pb(OH)^2$ (mit etwas basischem Salz gemengt), in Ammon unlöslich, in überschüssigem Kalium- und Natriumhydroxyd in der Kälte löslich als K^2PbO^2 und Na^2PbO^2 (als K- oder Na-verbindung des Anions $PbO^{2\prime\prime}$).

b) Natriumcarbonat fällt neutrales, in der Siedehitze basisches Carbonat, im Ueberschusse des Fällungsmittels etwas löslich.

c) Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen schwarzes Schwefelblei, PbS, in verdünnten Säuren und in Schwefelalkalien unlöslich. Kochende Salpetersäure löst zu salpeters. Blei, $Pb(NO^3)^2$; rauchende Salpetersäure oxydiert beim Kochen zu schwefels. Salz, $PbSO^4$, das in Salpetersäure fast unlöslich ist. — Leitet man allmählich Schwefelwasserstoff in eine verdünnte, salzsäurehaltige Bleilösung, so entsteht oft zuerst zinnoberrotes Sulfochlorid, Pb^2SCl^2 oder $S\begin{smallmatrix}PbCl\\PbCl\end{smallmatrix}$, das aber durch weitern Schwefelwasserstoff in schwarzes Schwefelblei übergeführt wird:

$$2PbCl^2 + H^2S = Pb^2SCl^2 + 2HCl$$
$$Pb^2SCl^2 + H^2S = 2PbS + 2HCl.$$

d) Salzsäure fällt aus konzentrierten Bleilösungen weißes, krystallinisches Chlorblei, $PbCl^2$, in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich, in Ammoniak unlöslich. — Versetzt man die wäßrige Lösung des Chlorbleis mit einer Lösung von rotem chroms. (dichroms.) Kalium, $K^2Cr^2O^7$, so erhält man einen gelben Niederschlag von chroms. Blei, $PbCrO^4$ (unter Uebergang des Dichromations $Cr^2O^{7''}$ in das Chromation $CrO^{4''}$):
$2PbCl^2 + K^2Cr^2O^7 + H^2O = 2PbCrO^4 + 2KCl + 2HCl$.
Auch durch Schwefelsäure wird das Blei hier gefällt.

e) Schwefelsäure fällt aus Bleilösungen weisses, in Wasser und Säuren schwerlösliches schwefels. Blei, $PbSO^4$. Dasselbe ist in neutralem weinsaurem Ammonium, $(NH^4)^2C^4H^4O^6$, bei Gegenwart von freiem Ammoniak leicht löslich (unter Bildung komplexer Ionen).

f) Mit Soda auf Kohle geglüht, liefern die Bleiverbindungen ein duktiles, weißes Metallkorn nebst gelbem Beschlag von Bleioxyd. Die Reduktion läßt sich auch im Kohlenstäbchen ausführen.

— Metallbeschlag schwarz, matt oder spiegelnd. Oxydbeschlag hell ockergelb; Jodidbeschlag eigelb bis citronengelb, vorübergehend verblasbar mit NH^3; Sulfidbeschlag geht durch Braunrot in Schwarz über, verschwindet durch Schwefelammonium nicht.

3. Quecksilberoxydulsalze.

a) Kalium- und Natriumhydroxyd fällen schwarzes Quecksilberoxydul, Hg^2O, im Ueberschuß unlöslich. Ammoniak liefert ebenfalls schwarze im Ueberschuß unlösliche Niederschläge, aber nicht von Oxydul, sondern von stickstoffhaltigen Verbindungen z. B. bei salpeters. Quecksilberoxydul: Dimercuroammoniumnitrat (Mercurius solubilis Hahnemanni), $NH^2Hg^2NO^3$:

$$2Hg(NO^3) + 2NH^3 = NH^2Hg^2NO^3 + NH^4NO^3.$$

b) Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen einen schwarzen Niederschlag, ein Gemenge von Quecksilbersulfid, HgS, und Quecksilber (also nicht Quecksilbersulfür, Hg^2S). Beim Kochen dieses Niederschlags mit starker Salpetersäure entsteht die weiße, in Salpetersäure unlösliche Verbindung von Quecksilbersulfid mit salpeters. Quecksilberoxyd, $Hg^3S^2(NO^3)^2$ $\left(= Hg\left\langle\begin{matrix}S\_HgNO^3\\S\_HgNO^3\end{matrix}\right.\right)$, während das Filtrat salpeters. Quecksilberoxyd enthält. — Durch Mehrfach-Schwefelammonium wird das Gemenge, infolge der Umsetzung des Quecksilbers mit denselben, in Quecksilbersulfid verwandelt, ebenso durch Mehrfach-Schwefelnatrium (oder -kalium). — In Königswasser ist der Niederschlag löslich.

c) Salzsäure fällt weißes, pulveriges Quecksilberchlorür, HgCl, in kalter Salzsäure oder Salpetersäure unlöslich, in Königswasser leicht löslich zu Quecksilberchlorid, $HgCl^2$:

$$3HgCl + HNO^3 + 3HCl = 3HgCl^2 + NO + 2H^2O.$$

Ammoniak verwandelt das Quecksilberchlorür in schwarzes Dimercuroammoniumchlorid, NH^2Hg^2Cl, im Ueberschuß unlöslich:

$$2HgCl + 2NH^3 = NH^2Hg^2Cl + NH^4Cl.$$

d) Auf Kupferblech erzeugen Quecksilberoxydulsalze einen Fleck von metallischem Quecksilber, der beim Reiben silberweiß wird, beim Glühen dagegen verschwindet.

e) Metallbeschlag mäusegrau, unzusammenhängend. Will man Quecksilbersalze reduzieren, so mischt man in einem Glühröhrchen mit trockener Soda, überdeckt mit Soda und erhitzt; es setzen sich an den kalten Stellen Quecksilberkügelchen an. Bringt man etwas Jod in die Nähe des erkalteten Anflugs, so erhält man den carminroten Jodidbeschlag, mit NH^3 vorübergehend verblasbar. Sulfidbeschlag schwarz, durch $(NH^4)^2S$ nicht verschwindend. — Quecksilberchlorür läßt sich unzersetzt verflüchtigen.

4. Quecksilberoxydsalze.

a) Kalium- und Natriumhydroxyd bewirken zuerst braunrote Niederschläge von basischen Salzen, dann bei weiterem Zusatz gelbe Niederschläge von Quecksilberoxyd, HgO. (Quecksilbercyanid gibt, da nicht dissoziiert in wässeriger Lösung, keinen Niederschlag.) Ammoniak fällt weiße Niederschläge, z. B. in Quecksilberchloridlösung: Mercuriammoniumchlorid (unschmelzbarer weißer Präzipitat), NH^2HgCl:

$$HgCl^2 + 2NH^3 = NH^2HgCl + NH^4Cl.$$

b) Schwefelwasserstoff, ebenso Schwefelammonium bewirken zuerst weiße Niederschläge: Doppelsalze, z. B. $Hg^3S^2Cl^2 (= Hg\left\langle\begin{matrix}S\text{-}HgCl\\S\text{-}HgCl\end{matrix}\right\rangle)$, $Hg^3S^2(NO^3)^2$

$(= Hg\begin{smallmatrix}S\_HgNO^3\\S\_HgNO^3\end{smallmatrix})$. Bei weiterem Zusatz werden die Niederschläge gelb, braun und gehen schließlich völlig in schwarzes Quecksilbersulfid, HgS, über:

$$3HgCl^2 + 2H^2S = Hg^3S^2Cl^2 + 4HCl$$
$$Hg^3S^2Cl^2 + H^2S = 3HgS + 2HCl.$$

Schwefelammonium löst Quecksilbersulfid nicht; zuweilen geht es beim Behandeln damit in die rote Verbindung (Zinnober) über. Schwefelkalium und Schwefelnatrium (besonders bei Gegenwart der Alkalihydrate) lösen das Sulfid; es entstehen dabei die Salze (des Anions $HgS^{2''}$) $\begin{smallmatrix}KS\\KS\end{smallmatrix}\rangle Hg$ und $\begin{smallmatrix}NaS\\NaS\end{smallmatrix}\rangle Hg$. — Das Quecksilbersulfid ist selbst in kochender Salzsäure oder Salpetersäure unlöslich; bei längerer Einwirkung von heißer konz. Salpetersäure entsteht das unlösliche weiße Doppelsalz $Hg^3S^2(NO^3)^2$ (s. bei Quecksilberoxydul). Königswasser löst das Sulfid leicht zu Chlorid:

$$3HgS + 6HCl + 2HNO^3 = 3HgCl^2 + 2NO + 4H^2O + 3S.$$

c) Salzsäure fällt die Quecksilberoxydlösungen nicht.

d) Jodkalium fällt scharlachrotes Quecksilberjodid, im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich (zu K^2HgJ^4, der Kaliumverbindung des Anions $HgJ^{4''}$).

e) Zu Kupfer verhalten sich die Quecksilberoxydsalze wie die Oxydulsalze.

f) Quecksilberchlorid oder Quecksilberoxydsalze bei Gegenwart von HCl geben mit Zinnchlorür einen weißen Niederschlag von Quecksilberchlorür oder einen grauen Niederschlag von metallischem Quecksilber (vgl. bei Zinnoxydul).

g) Im Glühröhrchen sublimieren die Quecksilberoxydsalze teilweise unzersetzt, z. B. $HgCl^2$, teilweise

liefern sie Sublimate, die durch basisches Salz gelb gefärbt sind. Bedeckt man die weißen (und die gelben) Sublimate mit trockenem kohlens. Natrium und erhitzt nochmals, so entsteht zunächst rotes Quecksilberoxyd, das bei stärkerem Erhitzen in Quecksilber und Sauerstoff zerfällt. Bezüglich des Jodid- und Sulfidbeschlages vgl. Quecksilberoxydul.

5. Wismutsalze.

a) Alkalien und Ammoniak fällen aus Wismutlösungen weißes Wismuthydroxyd, BiO_OH, im Ueberschuß der Fällungsmittel unlöslich.

b) Gibt man zur Lösung des Wismutsalzes eine Lösung von Zinnchlorür in Natronlauge, so fällt schwarzes Wismutmetall:

$$2Bi(NO^3)^3 + 6NaOH + 3Na^2SnO^2 = 3Na^2SnO^3 + 2Bi + 6NaNO^3 + 3H^2O.$$

c) Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen braunschwarzes Schwefelwismut, Bi^2S^3, in verdünnten Säuren und in Schwefelammonium unlöslich. Kochende Salpetersäure löst zu $Bi(NO^3)^3$.

d) Durch Wasser werden die neutralen Wismutsalze in sich abscheidendes, weißes basisches Salz und freie Säure zerlegt. $BiCl^3$ liefert dabei $BiOCl$; $Bi(NO^3)^3$ zuerst BiO_NO^3, schließlich, besonders beim Erwärmen, $Bi^2O^2\left\langle\begin{matrix}OH\\NO^3\end{matrix}\right.$. Am empfindlichsten ist die Reaktion bei $BiCl^3$. Weinsäure verhindert diese Reaktion nicht. (Vgl. bezüglich dieser Hydrolyse pag. 7!)

e) Mit Soda auf Kohle in der Reduktionsflamme liefern die Wismutverbindungen spröde Körner von Wismut und gelben Beschlag (Oxyd, Bi^2O^3). — Reduktionsbeschlag schwarz, matt oder spiegelnd; Oxydbeschlag gelblich, wird mit Zinn-

chlorür und Natronlauge schwarz; Jodidbeschlag bläulichbraun mit rotem Anflug, mit NH^3 morgenrot bis eigelb, trocken geblasen kastanienbraun; Sulfidbeschlag umbrabraun mit kaffeebraunem Anflug, durch Schwefelammonium nicht verschwindend.

6. Kupfersalze.

a) Kalium- und Natriumhydroxyd fällen aus Kupferoxydlösungen blaues, voluminöses Kupferhydroxyd, $Cu(OH)^2$, im Ueberschuß (bei Abwesenheit organischer Substanzen!) unlöslich, in Ammoniak leicht löslich (Bildung komplexer Verbindungen!). Beim Kochen mit überschüssigem Alkali wird der Niederschlag unter Wasserabgabe schwarz.

b) Ammoniak fällt zuerst grünlichblaues basisches Salz, das sich im Ueberschuß mit dunkelblauer Farbe zu Cuprammoniumsalz löst, z. B. zu $Cu(NH^3)^4SO^4$; $Cu(NH^3)^4(NO^3)^2$, Verbindungen des komplexen Cupriammoniakkations $Cu(NH^3)^4 \cdot\cdot$. Stärker saure Lösungen werden durch Ammoniak überhaupt nicht gefällt.

c) Jodkalium fällt aus einer mit Ferrosulfat versetzten Kupferoxydsalzlösung weißes Kupferjodür (Verbindung des Kations $Cu\cdot$):

$$2CuSO^4 + 2FeSO^4 + 2KJ = 2CuJ + Fe^2(SO^4)^3 + K^2SO^4.$$

d) Gibt man zur Lösung des Kupferoxydsalzes Rhodankalium und fügt schweflige Säure zu, so fällt weißes Kupferrhodanür:

$$2CuSO^4 + 2KCNS + SO^2 + 2H^2O = 2CuSCN + K^2SO^4 + 2H^2SO^4.$$

e) Versetzt man eine Kupferoxydsalzlösung mit Weinsäure und Alkali, so erhält man (unter Bildung eines komplexen Ions) eine dunkelblaue Lösung (Fehlingsche Lösung); gibt man hiezu etwas Traubenzucker und erwärmt, so fällt rotes Kupferoxydul.

f) Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen schwarzes Kupfersulfid, CuS, in verdünnten Säuren, Schwefelnatrium und Schwefelkalium unlöslich. Schwefelammonium (besonders gelbes) löst es spurenweise. — Kochende Salpetersäure löst zu $Cu(NO^3)^2$. — In KCN ist Schwefelkupfer löslich als Kaliumsalz der Cuprocyanwasserstoffsäure, resp. K-Verbindung des komplexen Ions $CuC^2N^{2\prime}$:

$$2CuS + 4KCN = 2KCuC^2N^2 + K^2S^2.$$

Aus der Lösung dieses Salzes wird Kupfer noch durch Schwefelwasserstoff gefällt. Bei Anwendung von mehr Cyankalium entstehen Verbindungen $K^2CuC^3N^3$, resp. $K^3CuC^4N^4$ (der kompiexen Ionen $CuC^3N^{3\prime\prime}$ und $CuC^4N^{4\prime\prime\prime}$), aus denen Kupfer durch Schwefelwasserstoff nicht mehr gefällt wird (ebenso wie aus Ferrocyan- und Ferricyankalium das Eisen durch die gewöhnlichen Reagentien nicht gefällt werden kann).

g) Versetzt man eine neutrale oder ammoniakalische Lösung eines Kupfersalzes mit überschüssigem Cyankalium, so erhält man eine farblose Lösung von Kaliumcuprocyanid, $KCuC^2N^2$ (s. oben):

$$Cu(NO^3)^2 + 2KCN = Cu(CN)^2 + 2KNO^3$$
$$2Cu(CN)^2 + 2KCN = 2KCuC^2N^2 + C^2N^2.$$

h) Ferrocyankalium gibt rotbraunen Niederschlag von Kupferferrocyanid, $Cu^2FeC^6N^6$; sehr verdünnte Kupferlösungen zeigen wenigstens noch rötliche Färbung.

i) Die Farbe des Kupferions ($Cu^{\cdot\cdot}$) ist blau, deshalb sind verdünnte Salzlösungen gleichfalls blau gefärbt. Wasserfreies $CuCl^2$ ist gelb, wasserfreies $CuSO^4$ weiß. Verdünnte Lösungen von $CuCl^2$ sind blau, konzentrierte Lösungen grün (Mischfarbe!). Mischt man Kupfersulfatlösung mit einer konzentrierten Chlor-

natriumlösung, so schlägt infolge der Bildung von Kupferchloridmolekulen die blaue Farbe in Grün um.

k) Auf Kohle mit Soda in der Reduktionsflamme geglüht, liefern Kupferverbindungen kupferrote Metallflitter oder Körner. Die Reduktion gelingt leicht im Kohlenstäbchen. Die Flitter sind in Salpetersäure leicht löslich; die blaue Lösung gibt mit Ferrocyankalium braunroten Niederschlag. — Die Phosphorsalzperle wird durch Kupferverbindungen in der Oxydationsperle blaugrün gefärbt; erhitzt man diese Perle in der Reduktionsflamme, so wird sie rotbraun und undurchsichtig von abgeschiedenem Metall. Zusatz von etwas Zinn befördert diese Reduktion.

7. Cadmiumsalze.

a) Kalium- und Natriumhydroxyd fällen weißes Hydroxyd, $Cd(OH)^2$, im Ueberschuß unlöslich.

b) Ammoniak fällt weißes Hydroxyd; im Ueberschuß löst es sich aber zu farblosen Ammoniakdoppelsalzen, die denen des Kupfers analog sind, Verbindungen des komplexen Kations $\underline{Cd(NH^3)^4}\cdot\cdot$.

c) Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen rein gelbes Schwefelcadmium, CdS, in verdünnten Säuren, alkalischen Sulfiden und in Cyankalium unlöslich. Kochende Salpetersäure löst zu $Cd(NO^3)^2$.

d) Gibt man zu einer neutralen oder ammoniakalischen Lösung eines Cadmiumsalzes überschüssiges Cyankalium, so entsteht eine farblose Lösung von Kaliumcadmiumcyanid, $K^2CdC^4N^4$:

$$CdSO^4 + 2CNK = Cd(CN)^2 + K^2SO^4$$

$$Cd(CN)^2 + 2KCN = \begin{matrix} KC^2N^2 \\ KC^2N^2 \end{matrix}\!\!>\!Cd.$$

Aus dieser Lösung wird durch Schwefelwasserstoff gelbes Cadmiumsulfid gefällt.

(Das Cyanid ist die K-Verbindung des Anions $CdC^4N^{4''''}$; dies dissoziiert Cd-Ionen ab, so daß — im Gegensatz zu Kupfer (s. o.) — das Cd gefällt wird.)

e) Mit Soda gemengt in der Reduktionsflamme auf Kohle geglüht, liefern die Cadmiumverbindungen einen gelben bis braunen Beschlag von Cadmiumoxyd (ohne Metallkorn). Metallbeschlag schwarz mit starkem braunem Anflug; Oxydbeschlag braunschwarz, durch Braun in einen weißen Anflug übergehend, mit $AgNO^3$ und NH^3 blauschwarz werdend; Jodidbeschlag weiß; Sulfidbeschlag citronengelb, durch $(NH^4)^2S$ nicht verschwindend.

SECHSTE GRUPPE.

Antimon-, *Zinn-* und *Arsenverbindungen* werden durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung als Sulfide gefällt; die Sulfide sind in alkalischen Sulfiden zu Sulfosalzen löslich. Es sind nämlich SnS^2, As^2S^3, As^2S^5, Sb^2S^3, Sb^2S^5 Sulfosäuren, die sich mit den Sulfobasen, z. B. Schwefelammonium, zu Sulfosalzen vereinigen. (Wir haben bei Zinn-, Antimon- und Arsenverbindungen anzunehmen Kationen: $Sn^{\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$; $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$, $Sb^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$; $As^{\cdot\cdot\cdot}$, $As^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$; dann Anionen $SnO^{2''}$, $SnO^{3''}$, $SnS^{3''}$; $SbO^{3'''}$, $SbO^{4''''}$, $SbS^{3'''}$, $SbS^{4''''}$; $AsO^{2'}$ und $AsO^{3'''}$, $AsO^{4''''}$, $AsS^{3'''}$, $AsS^{4''''}$. Die Sulfosalze sind Verbindungen der S-haltigen Anionen mit Metallion.) — Das Verhalten der Metalle beim Erhitzen mit Salpetersäure, die Bildung von Oxyden, ist bei „Lösung der Metalle und Legierungen“ besprochen. Zinn löst sich in Salzsäure; Antimon wird am besten in Königswasser gelöst.

1. Antimonverbindungen.

a) Alkalien und Ammoniak fällen aus Antimonoxydsalzen weißes Hydroxyd, SbO_OH, im Ueberschuß des Kalium- und Natriumhydroxydes (zu $KSbO^2$ und $NaSbO^2$, den Verbindungen des Anions $SbO^{2\prime}$) löslich, nicht aber in Ammoniak; beim Kochen in der Flüssigkeit geht das Hydroxyd in das Oxyd, Sb^2O^3, über.

b) Schwefelwasserstoff fällt aus Antimonoxydlösungen orangerotes Antimonsulfür, Sb^2S^3, in verdünnten Säuren unlöslich, löslich in konz. Salzsäure (ohne Schwefelabscheidung), in Schwefelammonium und den Alkalisulfiden, unlöslich in kohlens. Ammon. — Bei der Lösung in farblosem Schwefelammonium entsteht Ammoniumsulfantimonit, $(NH^4)^3SbS^3$ (die Verbindung des Anions $SbS^{3\prime\prime\prime}$):

$$Sb^2S^3 + 3(NH^4)^2S = 2(NH^4)^3SbS^3,$$

bei Anwendung von gelbem (Mehrfach-)Schwefelammonium Ammoniumsulfantimoniat, $(NH^4)^3SbS^4$ (die Verbindung des Anions $SbS^{4\prime\prime\prime}$):

$$Sb^2S^3 + 3(NH^4)^2S + 2S = 2(NH^4)^3SbS^4.$$

Aus der Lösung des Sulfantimonites fällt Salzsäure wieder Sb^2S^3, aus der des Sulfantimoniates dagegen Sb^2S^5:

$$2(NH^4)^3SbS^3 + 6HCl = Sb^2S^3 + 6NH^4Cl + 3H^2S$$
$$2(NH^4)^3SbS^4 + 6HCl = Sb^2S^5 + 6NH^4Cl + 3H^2S.$$

c) Aus Antimonsäurelösungen fällt Schwefelwasserstoff orangerotes Antimonsulfid, Sb^2S^5, in verdünnten Säuren und kohlens. Ammon unlöslich, löslich in konz. Salzsäure zu $SbCl^3$ (unter Schwefelabscheidung), in Schwefelalkalien und Schwefelammonium (zu Sulfantimoniat):

$$Sb^2S^5 + 3(NH^4)^2S = 2(NH^4)^3SbS^4.$$

d) Zink scheidet aus Antimonlösungen metallisches Antimon als schwarzes Pulver ab. Nimmt man die Fällung mit einem Tropfen der Lösung und etwas Zink auf einem Platinblech vor, so erhält man einen am Platin haftenden schwarzen Fleck von Antimon;

$$2SbCl^3 + 3Zn = 3ZnCl^2 + 2Sb.$$

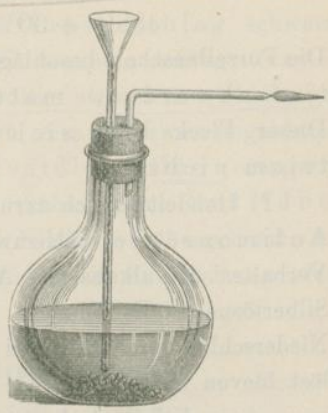


Fig. 1.

e) Bringt man in einen Kolben, in dem aus Zink und verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffgas entwickelt wird[1]), einige Tropfen einer antimonhaltigen Lösung, so entweicht mit dem Wasserstoff Antimonwasserstoff, SbH^3:

$$2SbCl^3 + 3Zn + 3H^2 = 2SbH^3 + 3ZnCl^2.$$

Entzündet man das entweichende Gas, so verbrennt es mit bläulichgrüner Flamme zu Antimonoxyd und Wasser:

$$2SbH^3 + 3O^2 = Sb^2O^3 + 3H^2O.$$

Kühlt man die Flamme dagegen durch Hineinhalten eines kalten Körpers (einer Porzellanschale) ab, so

1) Der Kolben sei mit doppeldurchbohrtem Korke oder Kautschukpfropf, Trichterröhre zum Einfüllen der Flüssigkeit und einfach gebogenem Gasableitungsrohr mit ausgezogener Spitze versehen (vgl. Abb. Fig. 1). Man entwickelt zuerst aus Zink und Schwefelsäure Wasserstoff, bis man ohne Gefahr der Explosion das ausströmende Gas entzünden kann: nun erst gebe man durch das Trichterrohr die Antimonlösung zu! (Ob alle Luft aus dem Apparat verdrängt ist, erkennt man daran, daß ein mit dem ausströmenden Gase gefülltes Reagierrohr, rasch mit dem Daumen verschlossen und mit der Mündung einer Flamme genähert, nicht mehr Verpuffung, sondern ein ruhiges Abbrennen des Gases zeigt.)

findet nur unvollständige Verbrennung zu Wasser und Antimon statt:

$$4SbH^3 + 3O^2 = 4Sb + 6H^2O.$$

Die Porzellanschale beschlägt sich infolge dessen mit einem tiefschwarzen, matten Fleck von Antimon. Dieser Fleck löst sich in unterchlorigs. Natrium nicht.

f) Handelt es sich darum, Antimonoxyd neben Antimonsäure nachzuweisen, so benutzt man das Verhalten der alkalischen Antimonoxydlösung (vgl. a) zu Silberlösung. Es entsteht bei gelindem Erwärmen ein Niederschlag von Silberoxyd (Ag^2O) und Silber; Ammon löst hievon nur das Oxyd:

$$KSbO^2 + Ag^2O = KSbO^3 + 2Ag.$$

Behandelt man deshalb den entstandenen Niederschlag (nach dem Auswaschen) mit NH^3, so muß Silber ungelöst bleiben, falls ursprünglich Sb^2O^3 zugegen war.

Umgekehrt kann man Antimonsäure neben Antimonoxyd durch Kochen der Lösung mit Salzsäure und Jodkalium nachweisen; es erfolgt dann Abscheidung von Jod:

$$SbCl^5 + 2HJ = SbCl^3 + 2HCl + J^2.$$

g) Durch Wasser werden die Antimonsalze hydrolytisch (vgl. pag. 7) unter Abscheidung von weißem basischem Salz, z. B. SbOCl und $Sb^4O^5Cl^2$ zerlegt:

$$SbCl^3 + H^2O = SbOCl + 2HCl$$

$$4SbCl^3 + 5H^2O = Sb^4O^5Cl^2 + 10HCl.$$

Weinsäure verhindert diese Fällung, da sie den Niederschlag löst (unter Bildung einer komplexen Verbindung):

$$SbOCl + C^4H^6O^6 = (SbO)C^4H^5O^6 + HCl.$$

h) Mit Soda auf Kohle in der Reduktionsflamme erhitzt, liefern Antimonverbindungen ge-

schmolzenes weißes, sprödes Antimon mit weissem Beschlag von Oxyd (der teilweise als weißer Rauch aufsteigt). — Reduktionsbeschlag schwarz, bald matt, bald spiegelnd, mit braunem Anflug; Oxydbeschlag weiß, gibt mit völlig neutralem salpeters. Silber befeuchtet und mit Ammoniak angeblasen einen schwarzen Fleck; Jodidbeschlag orangerot durch gelb, vorübergehend verhauchbar; Sulfidbeschlag orangerot, durch $(NH^4)^2S$ vorübergehend verschwindend. Im Kohlenstäbchen mit Soda sprödes, weißes Metallkorn.

2. Zinnoxydulverbindungen.

a) Kalium- und Natriumhydroxyd, sowie Ammon fällen weißes Zinnhydroxydul, $Sn(OH)^2$, im Ueberschusse der beiden ersten in der Kälte löslich (Bildung von Verbindungen des Anions $SnO^{2''}$), in Ammon unlöslich. Beim Kochen mit einer zur Lösung unzureichenden Menge von KOH oder NaOH geht es in schwarzes Zinnoxydul (SnO) über.

b) Schwefelwasserstoff (ebenso Schwefelammonium) fällt dunkelbraunes Zinnsulfür, SnS. Es ist in Einfach-Schwefelammonium unlöslich; Mehrfach-Schwefelammonium dagegen löst leicht zu Ammoniumsulfostannat, $(NH^4)^2SnS^3$, der Verbindung des Anions $SnS^{3''}$;

$$SnS + (NH^4)^2S^2 = (NH^4)^2SnS^3.$$

Säuren fällen aus dieser Lösung gelbes Zinnsulfid:

$$(NH^4)^2SnS^3 + 2HCl = SnS^2 + 2NH^4Cl + H^2S.$$

c) Zinnchlorür gibt mit Quecksilberchlorid entweder einen weißen Niederschlag von Quecksilberchlorür oder einen grauen von metallischem

Quecksilber, während das Zinnchlorür in Zinnchlorid übergeht:

$$SnCl^2 + 2HgCl^2 + SnCl^4 + 2HgCl$$
$$SnCl^2 + HgCl^2 = SnCl^4 + Hg.$$

(Unterschied von Zinnoxydsalzen).

d) Zink fällt aus Zinnchlorür graues metallisches Zinn:

$$SnCl^2 + Zn = ZnCl^2 + Sn.$$

Auf dem Platinblech (vgl. 1, d) entsteht dabei kein schwarzer anhaftender Fleck.

e) Erhitzt man Zinnoxdulsalze mit Soda oder noch besser mit einem Gemenge von Soda und Cyankalium auf Kohle in der Reduktionsflamme, so erhält man weiße duktile Körner von metallischem Zinn neben schwachem, weißem Beschlag von Oxyd. Mit Kobaltsolution geglüht, färbt sich Zinnoxyd blaugrün. — Die Reduktion gelingt sehr gut im Kohlenstäbchen. — Metallbeschlag schwarz, mit braunem Anflug; Oxydbeschlag gelblichweiß, mit Silbernitrat und Ammoniak weiß; Jodidbeschlag gelblichweiß, Sulfidbeschlag weiß, mit Schwefelammonium nicht verschwindend.

3. Zinnoxydsalze.

a) Kalium- und Natriumhydroxyd und Ammon bewirken in den Lösungen weiße Niederschläge: das aus den Lösungen des gewöhnlichen Zinnoxyds gefällte Zinnhydroxyd löst sich leicht in verdünnter Kali- und Natronlauge (zu Verbindungen des Anions $SnO^{3''}$); das aus den Lösungen der Metazinnsäure gefällte Metazinnhydroxyd löst sich nur wenig.

b) Schwefelwasserstoff fällt gelbes Zinnsulfid, SnS^2, unlöslich in kohlens. Ammon, lös-

lich in Einfach- oder Mehrfach-Schwefelammonium zu Ammoniumsulfostannat, $(NH^4)^2SnS^3$, der Verbindung des Anions $SnS^{3''}$.

Säuren fällen aus dieser Lösung wieder Zinnsulfid. Zinnsulfid ist in konz. Salzsäure löslich.

c) Aus Zinnoxydlösungen wird durch überschüssiges schwefels. Natrium oder salpeters. Ammonium sämtliches Zinn als Zinnhydroxyd oder Metazinnhydroxyd gefällt:

$SnCl^4 + 4Na^2SO^4 + 4H^2O = Sn(OH)^4 + 4NaCl + 4NaHSO^4$

$SnCl^4 + 4NH^4NO^3 + 4H^2O = Sn(OH)^4 + 4NH^4Cl + 4HNO^3$.

(Unterschied von Zinnoxydulsalzen.)

d) Zink verhält sich ebenso wie zu Zinnoxydulsalzen.

e) Bezüglich des Verhaltens vor dem Lötrohr und in der Bunsenflamme vgl. bei Zinnoxydul.

4. Arsenige Säure.

a) Schwefelwasserstoff fällt sogleich gelbes Arsensulfür, As^2S^3. Dieses ist in Schwefelammonium, sowie in kohlens. Ammonium löslich, in Salzsäure unlöslich. Beim Lösen in Einfach-Schwefelammonium entsteht Ammoniumsulfarsenit, $(NH^4)^3AsS^3$, die Verbindung des Anions $AsS^{3'''}$.

Säuren fällen aus dieser Lösung wieder Arsensulfür:

$2(NH^4)^3AsS^3 + 6HCl = As^2S^3 + 6NH^4Cl + 3H^2S$.

Bei Mehrfach-Schwefelammonium entsteht Ammoniumsulfarseniat, $(NH^4)^3AsS^4$, die Verbindung des Anions $AsS^{4''''}$; Säuren fällen daraus Arsensulfid, As^2S^5:

$As^2S^3 + 3(NH^4)^2S + 2S = 2(NH^4)^3AsS^4$

$2(NH^4)^3AsS^4 + 6HCl = As^2S^5 + 6NH^4Cl + 3H^2S$.

Kohlens. Ammonium löst zu Ammoniumsulf-

arsenit und Ammoniummetaarsenit (Verbindung des Anions $AsO^{2\prime}$):

$$As^2S^3 + 2(NH^4)^2CO^3 = (NH^4)^3AsS^3 + (NH^4)AsO^2 + 2CO^2.$$

Säuren fällen aus der Lösung wieder Arsensulfür:

$$(NH^4)^3AsS^3 + (NH^4)AsO^2 + 4HCl = As^2S^3 + 4NH^4Cl + 2H^2O.$$

Arsensulfid liefert mit Ammoniumcarbonat Ammoniumsulfarseniat und Ammoniumarseniat (Verbindung des Anions $AsO^{4\prime\prime\prime}$, resp. $AsO^4H^{\prime\prime}$):

$$4As^2S^5 + 12(NH^4)^2CO^3 + 3H^2O =$$
$$5(NH^4)^3AsS^4 + 3(NH^4)^2HAsO^4 + 3NH^4HCO^3 + 9CO^2.$$

Aus der Lösung fällen Säuren Arsensulfid:

$$5(NH^4)^3AsS^4 + 3(NH^4)^2HAsO^4 + 21HCl =$$
$$4As^2S^5 + 21NH^4Cl + 12H^2O.$$

b) Arsenige Säure liefert mit Zink und Säuren behandelt (im Wasserstoffentwicklungsapparat, vgl. pag. 45) Arsenwasserstoff:

$$2AsCl^3 + 3Zn + 3H^2 = 3ZnCl^2 + 2AsH^3.$$

Derselbe verbrennt angezündet mit bläulicher Flamme zu arseniger Säure und Wasser:

$$2AsH^3 + 3O^2 = As^2O^3 + 3H^2O.$$

Da Arsenwasserstoff äußerst giftig ist, bringe man die Arsenigsäurelösung erst dann in den Entwicklungskolben, wenn der Wasserstoff bereits brennt. — Kühlt man die Flamme durch ein in dieselbe gehaltenes Porzellanschälchen ab, so bilden sich infolge unvollständiger Verbrennung braunschwarze, stark glänzende Flecken von metallischem Arsen:

$$4AsH^3 + 3O^2 = 4As + 6H^2O.$$

Die Flecken von Arsen sind in unterchlorigs. Natrium leicht löslich (Unterschied von Antimon):

$$2As + 3NaOCl = As^2O^3 + 3NaCl.$$

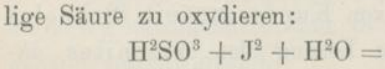
c) Zum Nachweise von Arsen in geringer Menge

(in Säuren etc.) mag folgende, von der II. Ausgabe der Pharmakopöe angenommene Methode dienen:

„3 cc der zu prüfenden Säure werden in einem Probierrohre (ungefähr 3 cm weit) mit Jodlösung bis zur Gelbfärbung vermischt, hierauf einige Stückchen Zink hinzugefügt; nach Einschaltung eines losen Baumwollpfropfens wird die Oeffnung des Rohres mit einem Blatte weißen Filtrierpapiers verschlossen, welches in seiner Mitte mit einem Tropfen konzentrierter Silberlösung befeuchtet wird.“

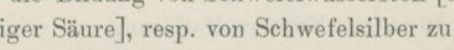
„Tritt sogleich oder nach einiger Zeit Gelbfärbung der benetzten Stelle ein, oder färbt sie sich gar von der Peripherie aus braun bis schwarz, so ist Arsen vorhanden.“

Durch den Arsenwasserstoff wird aus der Silberlösung Silber reduziert:



$$2AsH^3 + 12AgNO^3 + 3H^2O = 12Ag + As^2O^3 + 12HNO^3.$$

(Jodlösung wird zugefügt, um eventuell vorhandene schweflige Säure zu oxydieren:



$$H^2SO^3 + J^2 + H^2O = H^2SO^4 + 2HJ,$$

und so die Bildung von Schwefelwasserstoff [aus Zink und schwefliger Säure], resp. von Schwefelsilber zu verhindern.)

d) Auf dem Verhalten von arseniger Säure (Arsenchlorür) zu Zinnchlorür basiert die jetzige Methode des Arzneibuches zum Nachweise von Arsenspuren. Es schreibt z. B. für Säuren vor: „Eine Mischung von 3 cc Säure und 3 cc Zinnchlorürlösung soll im Laufe einer Stunde eine dunklere Färbung nicht annehmen“. Dunkelfärbung würde auf Reduktion der arsenigen Säure zu Arsen beruhen. Die Zinnchlorürlösung enthält nach Vorschrift[1]) überschüssige Salzsäure; wir können also formulieren:

1) 5 T. kryst. Zinnchlorür werden mit 1 T. Salzsäure zu einem Brei angerührt und letzterer vollständig mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Die hierdurch erzielte Lösung wird nach dem Absetzen durch Asbest filtriert.

$$2AsCl^3 + 3SnCl^2 = 2As + 3SnCl^4.$$

e) Chlorbaryum fällt aus den neutralen arsenigsauren Salzen (Verbindungen der Anionen $AsO^{2\prime}$ und $AsO^{3\prime\prime\prime}$) weißes arsenigs. Baryum, in Wasser schwer löslich, essigs. Blei weißes arsenigs. Blei, in Wasser unlöslich, beide in Säuren leicht löslich. — Salpeters. Silber fällt aus den neutralen Salzen sofort, aus arseniger Säure beim Zusatz von Ammoniak gelbes arsenigs. Silber, Ag^3AsO^3, in Salpetersäure (unter Bildung von Silbernitrat und arseniger Säure) sowie in Ammoniak löslich (unter Bildung komplexer Silberammoniakverbindungen):

$$As^2O^3 + 6AgNO^3 + 6NH^4OH = 2Ag^3AsO^3 + 6NH^4NO^3 + 3H^2O$$

$$2Ag^3AsO^3 + 6HNO^3 = As^2O^3 + 6AgNO^3 + 3H^2O.$$

f) Arsenigs. Salz gibt mit Kupfervitriol einen gelbgrünen Niederschlag von Kupferarsenit (Scheeles Grün). — Gibt man zur Lösung des Arsenites dagegen zuerst überschüssiges Alkali und dann nur einen Tropfen verdünnter Kupfersulfatlösung, so erhält man eine blaue Lösung, aus der sich beim Erhitzen rotes Kupferoxydul scheidet:

$$K^3AsO^3 + 2CuSO^4 + 4KOH = K^3AsO^4 + 2K^2SO^4 + Cu^2O + 2H^2O.$$

(Unterschied von As^2O^5! Es wird das Anion $AsO^{3\prime\prime\prime}$ in das Anion $AsO^{4\prime\prime\prime}$, dagegen das Kation $Cu^{\cdot\cdot}$ in das Kation $Cu^{\cdot}$ übergeführt.)

g) Neben Arsensäure läßt sich die arsenige Säure auch daran erkennen, daß Schwefelwasserstoff in der Kälte sofort Schwefelarsen fällt, wenn arsenige Säure vorhanden ist.

h) In einem Glühröhrchen erhitzt sublimiert arsenige Säure krystallinisch; das Sublimat wird durch Erhitzen

mit kohlens. Natrium anscheinend nicht verändert. — Erhitzt man arsenige Säure im trockenen Glührohre mit etwas Kohle oder Cyankalium (die Verbindungen derselben mit Cyankalium), so erhält man einen Spiegel von metallischem Arsen:

$$As^2O^3 + 3C = 2As + 3CO$$
$$As^2O^3 + 3KCN = 2As + 3KCNO.$$

Erhitzt man arsenige Säure (oder die Verbindungen) auf Kohle in der Reduktionsflamme, so erhält man Knoblauchgeruch (es wird erst Arsen reduziert, und dieses verbrennt dann zu arseniger Säure, die sich zuweilen als Beschlag ansetzt). — Metallbeschlag schwarz mit braunem Anflug; Oxydbeschlag weiß, mit Silbernitrat und Ammoniak zitronengelb oder braunrot, in Ammoniak löslich; Jodidbeschlag eigelb, vorübergehend verhauchbar, mit NH^3 bleibend verblasbar; Sulfidbeschlag zitronengelb, mit Schwefelammonium vorübergehend verschwindend.

5. Arsensäure.

a) Mit Schwefelwasserstoff erfolgt in der Kälte zunächst kein Niederschlag; es muß zuerst durch denselben die Arsensäure zu arseniger Säure reduziert werden, was besonders beim Erwärmen vor sich geht:

$$As^2O^5 + 2H^2S = As^2O^3 + 2H^2O + 2S.$$

Dann wird durch weiteren Schwefelwasserstoff Arsensulfür gefällt:

$$As^2O^3 + 3H^2S = As^2S^3 + 3H^2O.$$

Der Niederschlag ist also schließlich ein Gemenge von Arsentrisulfid und Schwefel ($As^2S^3 + 2S$). — Leitet man indessen in eine saure, auf 70° erwärmte Arsensäurelösung Schwefelwasserstoffgas ein, so fällt gel-

bes Arsensulfid, A^2S^5; vgl. Gewichtsanalyse!

b) Bezüglich des Verhaltens im Wasserstoffapparat, im Glührohr, sowie auf Kohle vgl. bei arseniger Säure.

c) Chlorbaryum fällt aus den neutralen Salzen, den Verbindungen des Anions $AsO^{4'''}$, weißes arsens. Baryum, essigs. Blei weißes arsens. Blei, beide in Säuren nicht löslich. — Mit salpeters. Silber entsteht (unter denselben Bedingungen, wie bei As^2O^3) ein rotbrauner Niederschlag von arsensaurem Silber, Ag^3AsO^4, in NH^3 und HNO^3 löslich:

$$H^3AsO^4 + 3NH^3 + 3AgNO^3 = Ag^3AsO^4 + 3NH^4NO^3.$$

alk. Lsg

d) Arsensäure gibt, mit Salmiak, Ammoniak und schwefels. Magnesium versetzt, einen weißen krystallinischen Niederschlag von arsens. Ammon-Magnesium, $MgNH^4AsO^4 + 6H^2O$:

$$H^3AsO^4 + 3NH^3 + MgSO^4 = MgNH^4AsO^4 + (NH^4)^2SO^4.$$

Der Zusatz von Salmiak hat den Zweck, die Fällung von Magnesiumhydroxyd zu verhindern. — Der Niederschlag bildet sich in konzentrierten Lösungen sofort, in verdünnten erst allmählich, ist aber immer deutlich krystallinisch.

Säure Lösung

e) Versetzt man eine stark salpeters. Lösung von Arsensäure mit überschüssigem molybdäns. Ammon, so scheidet sich bei gelindem Erwärmen ein gelber Niederschlag aus: arsenmolybdäns. Ammonium (Ammoniummolybdoarseniat, vielleicht $(NH^4)^3AsO^4 . 12MoO^3$; komplexe Verbindung; vgl. bei Phosphorsäure pag. 61).

f) Arsensäure setzt aus Jodkalium bei Gegenwart von Salzsäure (unter Ueberführung von $AsO^{4''''}$ in $AsO^{3''''}$) Jod in Freiheit:

$$H^3AsO^4 + 2KJ + 2HCl = H^3AsO^3 + 2KCl + J^2 + H^2O.$$

Schüttelt man mit etwas Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, so wird das Jod mit violetter Farbe darin aufgenommen.

g) Zum Nachweise von Arsensäure neben arseniger Säure dient, wenn die Verbindungen in Wasser löslich sind, das Verhalten zu Jodkalium (vgl. f.) und zu Magnesiamischung (vgl. oben d.); arsenige Säure gibt keinen Niederschlag in letzterem Fall. — Ist die Verbindung in Wasser unlöslich, so löse man in Salzsäure, fälle in der Kälte arsenige Säure mit Schwefelwasserstoff aus und prüfe nun, ob beim Einleiten in der Wärme nochmals Schwefelarsen ausfällt. Ein neuer Niederschlag würde die Gegenwart von Arsensäure anzeigen.

h) Bezüglich des Nachweises vor dem Lötrohr und in der Bunsenflamme vgl. arsenige Säure.

Ameisens u. Essigsäure brennen durch H_2O a. Wasser weg / $H_2O + CO_2 + H_2$. Wasser / CH_3COOH_2

II. VERHALTEN DER SÄUREN.

ERSTE GRUPPE.

Säuren, die durch Chlorbaryum aus neutraler und aus saurer Lösung gefällt werden: *Schwefelsäure*, *Kieselfluorwasserstoffsäure.*

1. Schwefelsäure.

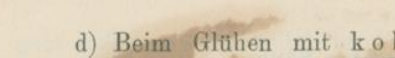
a) Die neutralen schwefelsauren Salze (Sulfate; Verbindungen des Anions $SO^{4''}$) sind in Wasser leicht löslich, ausgenommen die Salze von Baryum, Strontium, Calcium und Blei. Basische Salze der schweren Metalle lösen sich in Salzsäure oder Salpetersäure. Die Sulfate der Erdalkalien und des Bleis führt man durch Zersetzung von kohlensauren Alkalien in die Carbonate über (vgl. Aufschließung).

b) Chlorbaryum fällt aus Schwefelsäure und schwefels. Salzen weißes, pulveriges schwefelsaures Baryum, $BaSO^4$, in verdünnten Säuren unlöslich.

c) Essigs. Blei fällt weißes schwefels. Blei, $PbSO^4$, in verdünnter Salpetersäure unlöslich, in konzentrierter Säure beim Kochen etwas löslich; löst sich z. B. schon in etwas reichlichen Mengen von $2nHNO^3$. Das schwefels. Blei ist in basisch weinsaurem Ammonium leicht zu einer komplexen Verbindung löslich; aus dieser Lösung wird durch chroms. Alkali das Blei als gelbes chroms. Salz, $PbCrO^4$, gefällt.

d) Beim Glühen mit kohlens. Natrium auf Kohle liefern schwefels. Salze eine gelbe Schlacke von Schwefelnatrium. Bringt man diese Schlacke auf ein Silberstück und fügt etwas Wasser hinzu, so entsteht ein schwarzer Fleck von Schwefelsilber:

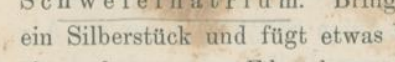
$$Na^2SO^4 + 4C = Na^2S + 4CO$$



$$Na^2S + 2H^2O + 2Ag = Ag^2S + 2NaOH + H^2.$$

2. Kieselfluorwasserstoffsäure.

a) Die kieselfluorwasserstoffs. Salze, die Verbindungen des komplexen Anions $SiFl^{6''}$, sind in Wasser größtenteils löslich; werden sie mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, so entweicht Siliciumfluorid und Fluorwasserstoff:

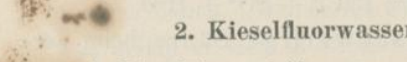


$$K^2SiFl^6 + H^2SO^4 = K^2SO^4 + SiFl^4 + 2HFl.$$

(Fluorwasserstoff ätzt Glas, vgl. pag. 64.)

b) Die Kieselfluorwasserstoffsäure und deren Salze geben mit Chlorbaryum einen krystallinischen Niederschlag (an den Enden zugespitzte Säulen) von Kieselfluorbaryum, $BaSiFl^6$, in verdünnten Säuren unlöslich.

c) Kaliumsalze fällen durchscheinendes, gelatinöses, etwas irisierendes Kieselfluorkalium, K^2SiFl^6; Ammoniak gibt Fluorammonium und Kieselsäure, die ausfällt:



$$H^2SiFl^6 + 6NH^4OH = H^2SiO^3 + 6NH^4Fl + 3H^2O.$$

ZWEITE GRUPPE.

Säuren, die durch Chlorbaryum aus neutraler Lösung gefällt werden, deren Baryumsalze jedoch in Salzsäure löslich sind: *Schweflige Säure, unterschweflige Säure, Phosphorsäure, Borsäure, Fluorwasserstoffsäure, Kohlensäure, Kieselsäure, Arsensäure, arsenige Säure, Chromsäure.*

1. Schweflige Säure.

a) Von den neutralen schwefligs. Salzen (Sulfiten, Verbindungen des Anion $SO^{3''}$) sind nur die Alkaliverbindungen in Wasser löslich; die andern lösen sich leicht in Säuren unter Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid:

$$BaSO^3 + 2HCl = BaCl^2 + SO^2 + H^2O.$$

Ebenso entwickelt sich schweflige Säure beim Versetzen der Lösungen schwefligs. Salze mit Säuren. Die schweflige Säure ist am Geruch (nach brennendem Schwefel) zu erkennen. Um in Gasgemengen schweflige Säure nachzuweisen, benutzt man das Verhalten derselben zu jods. Kalium: Man tränkt Streifen Filtrierpapier mit einer Lösung von jods. Kalium und Stärkekleister; bringt man einen so präparierten Streifen in schwefligsäurehaltige Luft, so tritt (infolge der Reduktion der Jodsäure zu Jod) Blaufärbung ein.

Durch die schweflige Säure wird die Jodsäure zu Jodwasserstoffsäure reduziert (Uebergang von $JO^{3'}$ in J'):

$$3H^2SO^3 + HJO^3 = 3H^2SO^4 + HJ.$$

Die Jodwasserstoffsäure bildet mit weiterer Jodsäure freies Jod:

$$HJO^3 + 5HJ = 3J^2 + 3H^2O.$$

(Da das hiebei frei werdende Jod durch überschüssige schweflige Säure wieder zu Jodwasserstoff reduziert wird:

$$J^2 + H^2SO^3 + H^2O = 2HJ + H^2SO^4,$$

würde ein Ueberschuß von schwefliger Säure die Reaktion wieder verschwinden lassen.)

d) Schweflige Säure gibt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff Schwefelabscheidung; sie

geht dabei wahrscheinlich in Pentathionsäure über:

$$5H^2S + 5SO^2 = H^2S^5O^6 + 4H^2O + 5S.$$

c) Chlorbaryum gibt Niederschläge von schwefligs. Baryum, $BaSO^3$, in Säuren löslich; essigs. Blei fällt schwefligs. Blei, $PbSO^3$, in Salpetersäure löslich.

d) Mit salpeters. Silber entsteht ein weißer Niederschlag von schwefligs. Silber, Ag^2SO^3, in Salpetersäure löslich. Beim Kochen mit Wasser wird er grau, indem er sich in Silber und Schwefelsäure zerlegt:

$$Ag^2SO^3 + H^2O = 2Ag + H^2SO^4.$$

e) Setzt man zu einer mit Essigsäure eben angesäuerten Lösung eines schwefligs. Salzes eine Lösung von schwefels. Zink, der man etwas Nitroprussidnatrium zugemischt hat, so tritt, wenn schwefligs. Salz in einigermaßen beträchtlicher Menge vorhanden, Rotfärbung ein. Im anderen Fall tritt die Färbung auf ferneren Zusatz von etwas Ferrocyankaliumlösung ein, was in reichhaltigerer Lösung purpurroten Niederschlag hervorbringt (Unterschied von unterschwefligs. Salzen).

f) Vor dem Lötrohr wird (vgl. pag. 57) ebenfalls Schwefelmetall erhalten.

2. Unterschweflige Säure.

a) Die Salze der unterschwefligen Säure oder Thioschwefelsäure (Thiosulfate oder Hyposulfite, Verbindungen des Anions $S^2O^{3''}$) sind in Wasser größtenteils löslich. Durch Salzsäure oder Schwefelsäure wird aus den Salzen unterschweflige Säure in Freiheit gesetzt, die sich bald in Wasser, Schwefligsäureanhydrid und Schwefel spaltet:

$$Na^2S^2O^3 + 2HCl = 2NaCl + H^2S^2O^3$$
$$H^2S^2O^3 = SO^2 + S + H^2O.$$

Es tritt deshalb Geruch nach schwefliger Säure unter gleichzeitiger Schwefelabscheidung ein.

b) Chorbaryum erzeugt in konzentrierten Lösungen der unterschwefligs. Salze einen weißen, in viel Wasser löslichen Niederschlag von unterschwefligs. Baryum, BaS^2O^3, in Salzsäure unter Schwefelabscheidung und Entwicklung von schwefliger Säure löslich.

c) Essigs. Blei erzeugt einen weißen Niederschlag von unterschwefligs. Blei, PbS^2O^3, in Salpetersäure löslich.

d) Salpetersaures Silber fällt weißes unterschwefligs. Silber, $Ag^2S^2O^3$, im Ueberschuß des unterschwefligs. Salzes löslich:

$$Ag^2S^2O^3 + Na^2S^2O^3 = 2NaAgS^2O^3.$$

Der Niederschlag wird sofort gelb, braun und schließlich schwarz unter Bildung von Schwefelsilber neben Schwefelsäure:

$$Ag^2S^2O^3 + H^2O = Ag^2S + H^2SO^4.$$

e) Unterschwefligs. Alkalien werden durch Eisenchlorid unter Bildung von Ferrithiosulfat, $Fe^2(S^2O^3)^3$, sofort rotviolett gefärbt (Unterschied von schwefligs. Salzen). Die Färbung verschwindet nach einigen Minuten, da das Ferrithiosulfat sich in Ferrothiosulfat und Ferrotetrathionat umsetzt:

$$Fe^2(S^2O^3)^3 = FeS^2O^3 + FeS^4O^6.$$

f) Die braune Lösung von Jod in Jodkalium, sowie die durch Jod gebläute Stärkelösung wird durch unterschwefligs. Salz sofort entfärbt; es entsteht neben Jodalkali Tetrathionat (Uebergang von $2S^2O^{3''}$ in $S^4O^{6''}$):

$$2Na^2S^2O^3 + J^2 = 2NaJ + Na^2S^4O^6.$$

g) Vor dem Lötrohr verhalten sich die Thiosulfate wie die Sulfate etc.

3. Phosphorsäure.

a) Die phosphorsauren Salze (Phosphate, Verbindungen der Anionen $PO^{4'''}$, PO^4H'' und $PO^4H^{2'}$) der Alkalimetalle sind in Wasser löslich, die übrigen in Säuren.

b) Chlorbaryum fällt aus den Lösungen der neutralen Salze weißes, in Salzsäure oder Salpetersäure lösliches phosphorsaures Baryum, $BaHPO^4$, resp. $Ba^3P^2O^8$.

c) Essigs. Blei fällt weißes, in Salpetersäure lösliches phosphors. Blei.

d) Salpeters. Silber gibt in den Lösungen der Phosphate einen gelben Niederschlag von phosphors. Silber, Ag^3PO^4, in Salpetersäure und Ammoniak löslich. (Fällt man das gewöhnliche Natriumphosphat [Dinatriumphosphat] mit Silberlösung, so nimmt die Mischung, da Salpetersäure frei wird, saure Reaktion an:

$$Na^2HPO^4 + 3AgNO^3 = Ag^3PO^4 + 2NaNO^3 + HNO^3.)$$

e) Setzt man zu einer phosphorsäurehaltigen Lösung schwefels. Magnesium, Salmiak und Ammoniak, so entsteht ein krystallinischer weißer Niederschlag von phosphors. Magnesium-Ammonium, $MgNH^4PO^4 . 6H^2O$:

$$MgSO^4 + NH^3 + Na^2HPO^4 = MgNH^4PO^4 + Na^2SO^4.$$

(Der Salmiakzusatz hat den Zweck, die Fällung der Magnesia durch Ammon zu verhindern. Vgl. pag. 17.)

Magnesia mixtur zur alkalischen Lösung

f) Versetzt man eine phosphorsäurehaltige Lösung mit überschüssigem molybdäns. Ammonium und viel Salpetersäure, so entsteht (in verdünnten Lösungen allmählich) ein gelber Niederschlag von Ammoniummolybdophosphat, vielleicht $(NH^4)^3PO^4 . (MoO^3)^{12}$, die Verbindung des komplexen Anions $(MoO^3)^{12}PO^{4''''}$:

aus saurer Lösung

$$H^3PO^4 + 12NH^4HMoO^4 + 9HNO^3 = (NH^4)^3PO^4 . 12MoO^3 + 9NH^4NO^3 + 12H^2O.$$

Erwärmen bis zu 40° beschleunigt die Reaktion, höheres Erwärmen ist zu vermeiden. In Phosphaten ist der Niederschlag löslich.

g) Gibt man zu einer phosphorsäurehaltigen möglichst neutralen Lösung etwas Eisenchlorid und Natriumacetat, so fällt gelblichweißes Ferriphosphat, $FePO^4$. (Nachweis von Phosphorsäure neben Erdalkalien. Gibt man Eisenchlorid zu bis zur Rötung der Lösung und kocht, so fällt die Phosphorsäure aus neben basisch essigs. Eisenoxyd und man hat die Erdalkalien als Chloride in Lösung.)

h) Die Fällung und Trennung der Phosphorsäure durch Zinn und Salpetersäure ist bei „Trennung der III. Gruppe" besprochen.

Anm. Pyrophosphate, die Verbindungen des Anions $P^2O^{7''''}$, geben mit $AgNO^3$ weiße Niederschläge von $Ag^4P^2O^7$, Metaphosphate, die Verbindungen des Anions $PO^{3'}$, resp. $n(PO^{3'})$, ebenfalls weiße Niederschläge von $AgPO^3$. Nur die Metaphosphorsäure koaguliert Eiweiß. — Pyrophosphorsaures Natrium erhält man durch Glühen von Dinatriumphosphat, metaphosphorsaures Natrium entsteht analog aus Natriumammoniumphosphat:

$$2Na^2HPO^4 = Na^4P^2O^7 + H^2O$$
$$NaNH^4HPO^4 = NaPO^3 + NH^3 + H^2O.$$

4. Borsäure.

a) Von den borsauren Salzen (Boraten, mit verschiedenen Anionen, z. B. $BO^{2'}$, $BO^{3'''}$ und $B^4O^{7''}$) sind die der Alkalien in Wasser leicht löslich. Versetzt man warme konz. Lösungen borsaurer Salze mit Säuren, so krystallisiert allmählich Borsäure aus (farblose

Schuppen): die Borsäure ist mit den Wasserdämpfen flüchtig.

b) Mit Chlorbaryum und essigs. Blei liefern die bors. Salze weiße Niederschläge von bors. Baryum oder Blei, in Säuren löslich.

Bors. Baryum ist in viel Wasser löslich; es werden also nur konz. Lösungen bors. Alkalien durch Chlorbaryum gefällt. Bors. Blei ist im Ueberschusse des Fällungsmittels leicht löslich.

c) Salpeters. Silber liefert mit Boraten in konz. Lösung weiße Niederschläge von borsaurem Silber: mit neutralen Salzen: $AgBO^2 . {}^1/_2H^2O$, durch Silberoxyd zuweilen etwas gelblich; mit sauren Salzen: $Ag^6B^8O^{15}$; beide in Salpetersäure leicht löslich. Beide Niederschläge werden bei längerem Waschen, sowie leicht beim Kochen mit Wasser in sich lösende Borsäure und braunes Silberoxyd zersetzt; in verdünnten Lösungen entsteht direkt ein brauner Niederschlag von Silberoxyd.

d) Versetzt man Borsäure mit Alkohol oder borsaure Salze mit Alkohol und konz. Schwefelsäure und zündet nach einigem Erwärmen den Alkohol an, so erscheint die Flamme grün gefärbt. Es bilden sich bei diesem Vorgange Aethylester der Borsäure z. B. $(C^2H^5)^3BO^3$, die der Flamme grüne Färbung erteilen. Auch Borsäure allein färbt die Flamme vorübergehend grün. (Gegenwart von Baryum- und Kupfersalzen, sowie von chlorhaltigen Verbindungen ist zu vermeiden.)

e) Versetzt man Lösungen bors. Salze mit Salzsäure und taucht Curcumapapier ein, so färbt sich dies braun; trocknet man es dann in der Wärme, so erscheint dasselbe eigentümlich rotbraun gefärbt. Bringt man

schließlich auf dieses rotbraune Papier etwas Kali- oder Natronlauge, so färbt es sich blau- bis grünschwarz.

5. Fluorwasserstoffsäure.

a) Von den Fluorverbindungen (Fluoriden, Verbindungen des Anions Fl') sind die der Alkalien in Wasser leicht löslich, die übrigen zum Teil sehr schwer löslich.

b) Chlorbaryum fällt weißes Fluorbaryum, $BaFl^2$, in Salzsäure löslich, essigs. Blei weißes Fluorblei, $PbFl^2$, in Salpetersäure leicht löslich; Fluorsilber, $AgFl$, ist in Wasser leicht löslich.

c) Flußsäure hat die Fähigkeit, Glas zu ätzen; sie bildet nämlich mit der Kieselsäure desselben flüchtiges Siliciumflorid, $SiFl^4$:

$$SiO^2 + 4HFl = SiFl^4 + 2H^2O.$$

Infolge der Verflüchtigung dieser Verbindung erscheinen die betreffenden Glasstellen geätzt. Man überzieht zu diesem Versuche ein Uhrglas mit Wachs, um es im allgemeinen vor der Wirkung der Flußsäure zu schützen, und gräbt mit einem Stift Schriftzüge in das Wachs ein, die dann durch die Flußsäure eingeätzt werden. — Zum Nachweise der Flußsäure in Verbindungen, sowie zur Aufschließung der in Säuren unlöslichen Fluoride versetzt man dieselben (fein gepulvert) in einem Platintiegel mit konz. Schwefelsäure und erwärmt gelinde. Es entstehen so Flußsäure und die betreffenden Sulfate:

$$CaFl^2 + H^2SO^4 = CaSO^4 + 2HFl.$$

Flußsäure wird wie oben nachgewiesen.

d) Behandelt man Fluoride, die viel Kieselsäure enthalten, in obiger Weise, so entsteht Fluorsilicium. Leitet man das Gas durch eine feuchte Glasröhre, so wird

dieselbe durch ausgeschiedene Kieselsäure getrübt, während Kieselfluorwasserstoff sich bildet:

$$3SiFl^4 + 3H^2O = 2H^2SiFl^6 + H^2SiO^3.$$

6. Kohlensäure.

a) Die kohlensauren Salze (Carbonate; Verbindungen des Anions $CO^{3''}$) der Alkalien sind in Wasser löslich, die übrigen unlöslich; doch lösen sich manche der letzteren bei Gegenwart überschüssiger Kohlensäure zu sauren Salzen, Verbindungen des Anions CO^3H', z. B.:

$$CaCO^3 + CO^2 + H^2O = Ca(CO^3H)^2.$$

Die Carbonate lösen sich im allgemeinen leicht in verdünnten Säuren auf, wobei unter Aufbrausen (Entweichen der gasförmigen Kohlensäure) das Salz der betreffenden Säure entsteht, z. B.:

$$BaCO^3 + 2HCl = BaCl^2 + CO^2 + H^2O.$$

Die Kohlensäure kann durch die Trübung erkannt werden, die entsteht, wenn ein mit Barytwasser befeuchteter Glasstab der Einwirkung des entwickelten Gases ausgesetzt wird:

$$Ba(OH)^2 + CO^2 = BaCO^3 + H^2O.$$

b) Chlorbaryum fällt weißes Baryumcarbonat, $BaCO^3$, essigs. Blei weißes Bleicarbonat, $PbCO^3$, in verdünnten Säuren leicht unter Aufbrausen löslich. Salpeters. Silber gibt einen weißen Niederschlag von Silbercarbonat, Ag^2CO^3, der nach kurzer Zeit gelblich, beim Kochen mit überschüssigem Alkalicarbonat aber (unter Bildung von Silberoxyd) braun wird. Er ist in Ammoniak und kohlens. Ammoniak löslich.

7. Kieselsäure.

a) Von den kieselsauren Salzen (Silicaten, Verbindungen der Anionen $SiO^{4''''}$, $SiO^{3''}$, $Si^2O^{5''}$ etc.) sind nur die der Alkalien in Wasser löslich; die übrigen sind selbst in konz. Säuren nur teilweise löslich.

Versetzt man die Lösung eines kieselsauren Alkalis

mit einer Säure, so wird Kieselsäure in Freiheit gesetzt, die sich bei genügender Konzentration als Gallerte ausscheidet; ebenso setzt Salmiak die Kieselsäure in Freiheit:

$$Na^2SiO^3 + 2HCl = 2NaCl + H^2SiO^3$$

$$Na^2SiO^3 + 2NH^4Cl = 2NaCl + 2NH^3 + H^2SiO^3.$$

Die so abgeschiedene Kieselsäure ist in säurehaltigem Wasser etwas löslich; verdampft man aber die Lösung (resp. die Flüssigkeit samt dem Niederschlage) auf dem Wasserbade zur Staubtrockne, so entsteht unter Wasserverlust amorphe Kieselsäure: Polykieselsäuren, z. B. $H^2Si^4O^9$, die in Wasser und Säuren völlig unlöslich sind:

$$4H^2SiO^3 = H^2Si^4O^9 + 3H^2O.$$

Extrahiert man nun mit Wasser und Säure, so geht nur das betreffende Chlorid resp. Salz in Lösung.

Dieses Abdampfen über freiem Feuer vorzunehmen ist nicht rätlich, da sonst — wegen der Feuerbeständigkeit der Kieselsäure — diese einen Teil der Salze in Silicate zurückverwandeln würde, z. B.

$$H^2Si^4O^9 + 2NaCl = Na^2Si^4O^9 + 2HCl.$$

Bezüglich der Lösung und Aufschließung der in Wasser unlöslichen Silicate vgl. Lösung und Aufschließung, V.

b) Die kieselsauren Alkalien geben mit Chlorbaryum weißes kiesels. Baryum, $BaSiO^3$, mit essigs. Blei weißes kiesels. Blei, mit salpeters. Silber gelbes kiesels. Silber, sämtlich in Säuren, letzteres auch in Ammoniak löslich.

c) Setzt man zu einer kieselsäurehaltigen Lösung überschüssige Salpetersäure und molybdäns. Ammon, so entsteht eine gelbe Färbung (und bei Gegenwart von viel Salmiak auch ein citrongelber Niederschlag). Erwärmen begünstigt die Reaktion. (Bildung der Verbindung eines komplexen Anions! Vgl. pag. 54 u. 61!)

d) Schmilzt man ein Silicat am Oehre eines Platindrahtes mit der Phosphorsalzperle zusammen, so lösen sich die Oxyde in dem metaphosphorsauren Natrium auf, die Kieselsäure dagegen wird ausgeschieden und schwimmt als undurchsichtige Masse, als Kieselskelett, in der sonst klaren Perle umher; z. B.:

$$CaSiO^3 + NaPO^3 = CaNaPO^4 + SiO^2.$$

Die gleiche Reaktion gibt die Kieselsäure selbst. — Die Deutlichkeit der Reaktion läßt sich durch Färben der Perle, z. B. mit Kupfer- oder Eisensalzen erhöhen.

8. Arsenige Säure, vgl. pag. 49. **9. Arsensäure,** vgl. pag. 53.

10. Chromsäure.

a) Die chromsauren Salze (Chromate) sind in Wasser zum größeren Teile unlöslich. Die Alkalisalze lösen sich leicht und zwar die eigentlichen Chromate, die neutralen Salze, die Verbindungen des Anions $CrO^{4''}$, mit gelber, die Di- oder Pyrochromate, die sog. sauren Salze, die Verbindungen des Anions $Cr^2O^{7''}$, mit rotgelber Farbe.

b) Aus den Lösungen der Salze fällt Chlorbaryum gelbes chroms. Baryum, $BaCrO^4$, essigs. Blei gelbes chroms. Blei, $PbCrO^4$, beide in verdünnten Säuren löslich. Salpeters. Silber fällt aus den Lösungen der neutralen Salze purpurrotes Silberchromat, Ag^2CrO^4, aus den Lösungen der sauren Salze dagegen Dichromat, $Ag^2Cr^2O^7$, ebenfalls purpurrot, beide in Salpetersäure und in Ammoniak löslich, in Essigsäure unlöslich.

c) Leitet man in eine mit viel Salzsäure oder Schwefelsäure versetzte chromsäurehaltige Lösung Schwefelwasserstoffgas ein, so färbt sich dieselbe infolge der Bildung von Chromoxydsalz grün (Uebergang des

Wenn Chromsäure H_2CrO_4 in der 2 Gruppe gefunden wird, darf in der 3ten Gruppe das reduzierte Chrom O_1 ... nicht als Kation angesehen werden, weil ursprünglich ein Chromatsalz in der Lösung war

Anions CrO^{4}'' in das Kation $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$), während sich nur Schwefel abscheidet:

$$2CrO^3 + 3H^2S + 6HCl = 2CrCl^3 + 3S + 6H^2O.$$

Ist nicht genügend Säure vorhanden, so fällt Chromhydroxyd (grün) oder chroms. Chromoxyd (Chromdioxyd, braun):

$$2CrO^3 + 3H^2S = 2Cr(OH)^3 + 3S$$
$$3CrO^3 + 3H^2S = Cr^3O^6 + 3S + 3H^2O.$$

Dem Schwefelwasserstoff analog verhält sich Schwefelammonium.

d) Versetzt man eine chromsäurehaltige Lösung mit Alkohol und Salzsäure oder Schwefelsäure und erwärmt, so wird die Chromsäure zu Chromoxydsalz reduziert, während der Alkohol oxydiert wird (zunächst zu Aldehyd). Es tritt deshalb Grünfärbung ein unter Auftreten des Geruches nach Aldehyd, z. B.

$$K^2Cr^2O^7 + 4H^2SO^4 + 3C^2H^6O = 2CrK(SO^4)^2 + 3C^2H^4O + 7H^2O.$$

e) Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure entwickeln die chroms. Salze Chlor, während Chromchlorid gebildet wird:

$$2CrO^3 + 12HCl = 2CrCl^3 + 6H^2O + 3Cl^2.$$

f) Bereitet man sich durch Zersetzen von Baryumsuperoxyd mit verdünnter Salzsäure eine saure Lösung von Wasserstoffsuperoxyd und fügt einige Tropfen der Lösung eines chroms. Salzes hinzu, so tritt infolge der Bildung von Ueberchromsäure ($HCrO^5$?) Blaufärbung ein. Gibt man etwas Aether zu und schüttelt, so geht die Ueberchromsäure mit blauer Farbe in den aufschwimmenden Aether. — Ueberschuß an chroms. Salz ist zu vermeiden, da sonst Chromsäure und Ueberchromsäure sich unter Sauerstoffentwicklung zu Chromoxyd reduzieren.

g) Vor dem Lötrohre, sowie in der Phosphorsalzperle zeigen die chroms. Salze die Reaktionen der Chromoxydsalze.

DRITTE GRUPPE.

Säuren, welche nicht von Chlorbaryum, dagegen von salpeters. Silber gefällt werden: *Chlor-*, *Brom-*, *Jod-* und *Cyanwasserstoffsäure*, *Ferro-* und *Ferricyanwasserstoffsäure*, *Schwefelwasserstoffsäure*; *salpetrige Säure*, *unterchlorige Säure*.

1. Chlorwasserstoffsäure.

a) Die Chlormetalle oder Chloride, Verbindungen des Anions Cl′, sind in Wasser löslich; unlöslich sind nur Chlorsilber und Quecksilberchlorür, schwer löslich ist Chlorblei. (Ueber Aufschließung der unlöslichen Chloride vgl. Lösung und Aufschließung, I.)

b) In den Lösungen der Chlormetalle, sowie in freier Salzsäure bringt essigs. Blei einen weißen, krystallinischen Niederschlag von Chlorblei, $PbCl^2$, hervor, der in kaltem Wasser schwer löslich ist, in heißem sich leicht löst und beim Erkalten wieder auskrystallisiert. Sehr verdünnte Lösungen werden nicht gefällt.

c) Salpeters. Silber erzeugt einen weißen, käsigen Niederschlag von Chlorsilber, AgCl. Derselbe ist in verdünnter Salpetersäure unlöslich, leicht löslich dagegen in Ammoniak; durch Salpetersäure wird er aus dieser Lösung wieder abgeschieden (vgl. pag. 34). Löst sich auch leicht in Cyankalium (vgl. pag. 34) und unterschwefligsaurem Natrium (Bildung eines komplexen Anions $AgS^2O^{3\prime}$):

$$Na^2S^2O^3 + AgCl = NaAgS^2O^3 + NaCl.$$

Dem Lichte ausgesetzt schwärzt er sich.

d) Bringt man in ein Retörtchen oder Fraktionskölbchen ein trockenes Gemenge von Chlormetall und dichroms. Kalium, fügt konzent. Schwefelsäure hinzu und destilliert nun vorsichtig, so geht Chromsäurechlorid (Chlorochromsäure, CrO^2Cl^2) als dunkelrotes Gas über, das sich (in einem vorgelegten Kölbchen) zur braunroten Flüssigkeit verdichtet:

$K_2Cr_2O_7$

$$K^2Cr^2O^7 + 4KCl + 6H^2SO^4 = 2CrO^2Cl^2 + 6KHSO^4 + 3H^2O.$$

Fügt man zu der übergegangenen Flüssigkeit Natronlauge, so entsteht eine gelbe Lösung von chroms. Natrium (neben Chlornatrium):

$$CrO^2Cl^2 + 4NaOH = Na^2CrO^4 + 2NaCl + 2H^2O.$$

e) Ueber den Nachweis von Chlorwasserstoff neben Brom-, Jod- und Cyanwasserstoff vgl. Prüfung auf Säuren.

2. Bromwasserstoffsäure.

a) Die Brommetalle (Bromide, Verbindungen des Anions Br') sind im allgemeinen in Wasser löslich. Unlöslich ist das Silber- und das Quecksilberoxydulsalz, das Bleibromid verhält sich wie das Chlorid. (Bezüglich der Aufschließung ist Lösung und Aufschließung, I. zu vergleichen.)

Hg_2O

b) Essigs. Blei bewirkt in Bromwasserstoff und in den Lösungen der Bromide einen weißen krystallinischen Niederschlag von Bromblei, $PbBr^2$, in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich.

c) Salpeters. Silber fällt gelblichweißes käsiges Bromsilber, AgBr, in verdünnter Salpetersäure unlöslich, schwer löslich in verdünntem, leichter löslich in konzentriertem Ammoniak. Löst sich leicht in unter-

schwefligs. Natrium und in Cyankalium; schwärzt sich am Lichte.

d) Bei der Destillation mit chroms. Kalium und Schwefelsäure (vgl. oben) liefern die Bromide ein braunes chromfreies Destillat von Brom:

$$K^2Cr^2O^7 + 6KBr + 7H^2SO^4 = Cr^2(SO^4)^3 + 4K^2SO^4 + 7H^2O + 3Br^2.$$

Dasselbe wird durch Natronlauge unter Bildung von Bromnatrium und unterbromigs. Natrium (Natriumhypobromit, Verbindung des Anions BrO') entfärbt:

$$Br^2 + 2NaOH = NaBr + NaOBr + H^2O.$$

Da auch eine Hypobromitlösung gelblich gefärbt ist, empfiehlt es sich schließlich zur Sicherheit mit Ammoniak zu versetzen, es tritt dann sofort völlige Entfärbung ein:

$$2NH^4OH + 3NaOBr = N^2 + 5H^2O + 3NaBr.$$

e) Versetzt man die Lösung eines Brommetalls vorsichtig mit Chlorwasser, so wird Brom in Freiheit gesetzt:

$$2NaBr + Cl^2 = 2NaCl + Br^2.$$

Fügt man etwas Schwefelkohlenstoff oder Chloroform hinzu (die sich in Wasser nicht lösen, sondern zu Boden sinken), so färben sich diese beim Schütteln braungelb bis rotbraun, indem sie dem Wasser das Brom entziehen. (Konzentrierte Lösungen sind dunkelbraun, sehr verdünnte noch deutlich blaßgelb.)

Setzt man überschüssiges Chlorwasser hinzu, so tritt unter Bildung von Bromsäure Entfärbung ein: es bildet sich die Wasserstoffverbindung des Anions $BrO^{3'}$:

$$Br^2 + 5Cl^2 = 2BrCl^5$$
$$BrCl^5 + 3H^2O = HBrO^3 + 5HCl.$$

f) Ueber Nachweis von Brom- neben Chlor-,

Jod- und Cyanwasserstoffsäure vgl. Prüfung auf Säuren.

3. Jodwasserstoffsäure.

a) Die Jodmetalle oder Jodide, Verbindungen des Anions J', sind größtenteils in Wasser löslich, die übrigen in Säuren, mit Ausnahme des Silbersalzes. Das Bleisalz ist schwer löslich in kaltem Wasser.

b) Essigs. Blei fällt aus den Lösungen der Jodwasserstoffsäure und der Jodmetalle gelbes krystallinisches Jodblei, PbJ^2, in viel heißem Wasser löslich und aus der Lösung krystallinisch sich ausscheidend.

c) Salpeters. Silber fällt gelbes amorphes Jodsilber, AgJ, in Salpetersäure und in Ammoniak unlöslich, löslich in unterschwefligs. Natrium und in Cyankalium. Schwärzt sich kaum am Licht.

d) Bei Destillation mit chroms. Kalium und Schwefelsäure (vgl. p. 70) liefern die Jodide freies Jod:

$$K^2Cr^2O^7 + 6KJ + 7H^2SO^4 = Cr^2(SO^4)^3 + 4K^2SO^4 + 7H^2O + 3J^2.$$

Dieses löst sich in Natronlauge unter Entfärbung zu Jodnatrium und jods. Natrium:

$$3J^2 + 6NaOH = 5NaJ + NaJO^3 + 3H^2O.$$

e) Chlorwasser setzt aus den Jodiden Jod in Freiheit: $2NaJ + Cl^2 = 2NaCl + J^2$.

Dieses löst sich in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform mit violetter Farbe; konzentrierte Lösungen sind fast schwarz, sehr verdünnte noch deutlich hellviolett. Auf Zusatz von mehr Chlorwasser tritt, infolge der Oxydation des Jods zu Jodsäure, Entfärbung ein (Bildung des Anions $JO^{3'}$):

$$J^2 + 5Cl^2 = 2JCl^5$$
$$JCl^5 + 3H^2O = HJO^3 + 5HCl.$$

f) Gibt man zur Lösung eines Jodides etwas Eisenchloridlösung, so wird ebenfalls Jod in Freiheit gesetzt (unter Uebergang von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ in $Fe^{\cdot\cdot}$):

$$2FeCl^3 + 2KJ = 2FeCl^2 + 2KCl + J^2.$$

g) Bezüglich des Nachweises des Jodwasserstoffs neben Chlor-, Brom- und Cyanwasserstoff vgl. Prüfung auf Säuren.

4. Cyanwasserstoffsäure.

H-C≡N

a) Von den Cyanmetallen (Cyaniden, Verbindungen des Anions CN') sind die Alkaliverbindungen und die der alkalischen Erden in Wasser löslich (auch das Quecksilbercyanid): die Verbindungen der schweren Metalle sind in Wasser unlöslich, lösen sich aber großenteils in Cyankalium zu Doppelsalzen, Verbindungen komplexer Anionen z. B. $AgC^2N^{2\prime}$: $AgCN + KCN = KAgC^2N^2$. Aus diesen Lösungen wird durch Säuren gewöhnlich, aber nicht immer das Cyanid des schweren Metalles wieder ausgefällt, während Cyanwasserstoff entweicht:

$$KAgC^2N^2 + HNO^3 = AgCN + HCN + KNO^3.$$

Bezüglich der Auflösung der Cyanide vgl. Lösung und Aufschließung, IV.

b) Essigs. Blei bringt in den Lösungen der Cyanmetalle einen weißen Niederschlag von Cyanblei, $Pb(CN)^2$, hervor, in Salpetersäure löslich.

c) Salpeters. Silber fällt aus den Lösungen der Blausäure und der Cyanmetalle weißes, käsiges Cyansilber, AgCN, in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniak unter Bildung eines komplexen Silberammoniak-Kations leicht löslich. Aus dieser Lösung wird es durch Salpetersäure wieder ausgefällt (unter Bildung von AgCN und NH^4NO^3). Da das Cyansilber in Cyankalium löslich ist,

$Ag(NH_3)_2CN$
$Co(NH_3)_4CN$
lassen sich nachweisen
Ausnahme von komplexen Salzen u. sonst
denen die einzelnen Komponenten nicht nachgewiesen werden können

entsteht der Niederschlag erst bei genügendem Zusatz von salpeters. Silber. Auch in unterschweflig s. Natrium ist das Cyansilber löslich (Bildung des Anions $AgS^2O^{3\prime}$):

$$Na^2S^2O^3 + AgCN = NaAgS^2O^3 + NaCN.$$

Beim Glühen zerfällt das Cyansilber in Silber und Cyangas (neben etwas Paracyansilber):

$$2AgCN = 2Ag + C^2N^2.$$

d) Fügt man zu einer blausäurehaltigen Lösung Natronlauge, sowie Lösungen von schwefels. Eisenoxydul und Eisenchlorid, erwärmt und fügt schließlich Salzsäure bis zur sauren Reaktion hinzu, so bleibt ein blauer Niederschlag von Ferriferrocyanid (Berlinerblau) ungelöst, während das erst gefällte Eisenoxyduloxyd wieder in Lösung geht. — Aus schwefels. Eisenoxydul und Natronlauge entsteht zuerst Eisenhydroxydul:

$$FeSO^4 + 2NaOH = Fe(OH)^2 + Na^2SO^4,$$

welches beim Erwärmen mit Cyankaliumlösung Ferrocyankalium, das Kaliumsalz des komplexen Anions $FeC^6N^{6\prime\prime\prime\prime}$, liefert:

$$Fe(OH)^2 + 6KCN = K^4FeC^6N^6 + 2KOH.$$

Letzteres setzt sich mit den Eisenoxydsalzen zu Berlinerblau um (vgl. pag. 76).

e) Um Blausäure, die sich aus einer Flüssigkeit entwickelt, nachzuweisen, bringe man auf den Boden eines Uhrglases etwas gelbes Schwefelammonium und etwas Ammoniak und lege dasselbe so auf das die Blausäuredämpfe enthaltende Gefäß, daß letztere vom Ammoniak absorbiert werden. (Man kann die Prüfung auch unter Anwendung eines Fraktionskölbchens vornehmen, unter Verwendung nicht zu verdünnter Schwefelsäure zur Zerlegung des Cyanides, nnd die Dämpfe in vorgelegtem Schwefelammonium auffangen.) Erwärmt man darauf das

Uhrglas mit der Lösung (resp. die Lösung) auf dem Wasserbade, so entsteht (unter Ausbildung des Anions CNS') Rhodanammonium:

$$HCN + NH^3 + (NH^4)^2S^2 = NH^4CNS + (NH^4)^2S,$$

welches nach vollständigem Verdunsten der Flüssigkeit zurückbleibt. Dasselbe wird in einigen Tropfen Wasser gelöst und mit etwas Salzsäure (um $(NH^4)^2S$ zu zerstören) und Eisenchlorid vermischt, worauf blutrote Färbung von Eisenrhodanid eintritt:

$$3HCNS + FeCl^3 = Fe(CNS)^3 + 3HCl.$$

f) Im Glühröhrchen werden die Cyanide der schweren Metalle zerlegt; die Cyanide der edlen Metalle zerfallen in Metall und Cyangas, andere in Metall, Kohlenstoff und Stickstoff. — Cyansilber und besonders Quecksilbercyanid, in welcher nicht dissoziierten Verbindung das Cyan sich durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachweisen läßt, kann man auf diese Weise erkennen[1]). — $Hg(CN)^2$ läßt sich auch in wäßriger Lösung mit Schwefelwasserstoff in Schwefelquecksilber und Cyanwasserstoff zerlegen. Mischt man $Hg(CN)^2$ mit der gleichen Menge Jod und erhitzt in Glühröhrchen, so liefert es ein gelbes, nachher rot werdendes Sublimat von Quecksilberjodid, darüber ein farbloses, aus feinen Nadeln bestehendes Sublimat von Jodcyan:

$$Hg(CN)^2 + 2J^2 = HgJ^2 + 2JCN.$$

5. Ferrocyanwasserstoffsäure.

a) Die Ferrocyanmetalle (Ferrocyanide, die Salze der Ferrocyanwasserstoffsäure $H^4(FeC^6N^6)$, bezw. die Verbindungen des komplexen Anions $FeC^6N^{6''''}$) sind mit Ausnahme der Verbindungen der

1) Aus dem Quecksilbercyanid wird durch Silberacetat Cyansilber gefällt, dagegen nicht durch Silbernitrat.

Alkalien und alkalischen Erden in Wasser größtenteils unlöslich. — Ueber die Auflösung vgl. Lösung und Aufschließung, IV.

b) Mit essigs. Blei geben die Ferrocyanmetalle einen weißen Niederschlag von Ferrocyanblei, $Pb^2FeC^6N^6$, in verdünnter Salpetersäure unlöslich.

c) Salpeters. Silber fällt weißes Ferrocyansilber, in Salpetersäure und in Ammon nicht löslich, in Cyankalium löslich.

d) Eisenoxydulsalze geben weiße, an der Luft sich rasch bläuende Niederschläge und zwar gibt z. B. Ferrocyankalium einen Niederschlag von Kaliumferroferrocyanid, $FeK^2(FeC^6N^6)$, wenn es selbst im Ueberschuß, dagegen Ferroferrocyanid, $Fe^2(FeC^6N^6)$, wenn das Eisensalz im Ueberschuß ist:

$$K^4FeC^6N^6 + FeSO^4 = FeK^2(FeC^6N^6) + K^2SO^4$$

$$K^4FeC^6N^6 + 2FeSO^4 = Fe^2(FeC^6N^6) + 2K^2SO^4.$$

Eisenoxydsalze geben Niederschläge von intensiv blauem Ferriferrocyanid, $Fe^4 . (FeC^6N^6)^3$ (Berlinerblau):

$$3K^4FeC^6N^6 + 4FeCl^3 = Fe^4 . (FeC^6N^6)^3 + 12KCl.$$

e) Schwefels. Kupfer liefert einen braunen Niederschlag von Ferrocyankupfer, $Cu^2FeC^6N^6$.

6. Ferricyanwasserstoffsäure.

a) Von den Ferricyanmetallen (Ferricyaniden, Verbindungen der Ferricyanwasserstoffsäure $H^3(FeC^6N^6)$, bezw. Verbindungen des komplexen Anions $FeC^6N^{6'''}$) sind die Verbindungen der Alkalien und alkalischen Erden in Wasser löslich, die der schweren Metalle größtenteils unlöslich. — Bezüglich der Auflösung vgl. Lösung und Aufschließung, IV.

b) Salpeters. Silber fällt aus den Lösungen der Ferricyanmetalle pomeranzengelbes Ferricyan-

silber, $Ag^3FeC^6N^6$, in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniak und in Cyankalium löslich.

c) Eisenoxydulsalze fällen tiefblaues Ferroferricyanid, $Fe^3(FeC^6N^6)^2$ (Turnbulls Blau):

$$2K^3(FeC^6N^6) + 3FeSO^4 = Fe^3(FeC^6N^6)^2 + 3K^2SO^4.$$

Eisenoxydsalze bewirken keinen Niederschlag, sondern nur dunklere Färbung; wahrscheinlich entsteht lösliches Ferriferricyanid, $Fe(FeC^6N^6)$:

$$K^3(FeC^6N^6) + FeCl^3 = Fe(FeC^6N^6) + 3KCl.$$

d) Schwefels. Kupfer fällt grüngelbes Kupferferricyanid, $Cu^3(FeC^6N^6)^2$.

7. Schwefelwasserstoff.

a) Die Schwefelmetalle (Sulfide, Verbindungen des Anions S'', resp. SH') sind, mit Ausnahme der Sulfide der Alkalimetalle und alkalischen Erden, in Wasser unlöslich. Sie lösen sich größtenteils in Salzsäure oder Salpetersäure, einige sind nur in Königswasser löslich. (Vgl. Lösung und Aufschließung, III.) Sie geben sich beim Lösen durch Entwicklung von Schwefelwasserstoff (bei Anwendung von HCl) oder Abscheidung von Schwefel (bei HNO^3 und Königswasser) zu erkennen.

b) Essigs. Blei und salpeters. Silber bringen in den Lösungen des Schwefelwasserstoffs oder der Schwefelmetalle schwarze Niederschläge hervor von Schwefelblei, PbS, bezw. Schwefelsilber, Ag^2S, beide in Salpetersäure beim Erwärmen löslich.

(In den Lösungen von Schwefelwasserstoff sind Ionen nur in geringer Menge enthalten; daß trotzdem völlige Umsetzung von H^2S eintritt, ergibt sich aus dem pag. 5 Gesagten; es setzt sich z. B. nach

$$Pb(C^2H^3O^2)^2 + H^2S = PbS + 2C^2H^4O^2$$

Schwefelwasserstoff mit Bleiacetat völlig um. Die Fällung

eines Sulfides aus der Lösung des entsprechenden Metallsalzes hängt mit der Löslichkeit oder Unlöslichkeit des Sulfides in der betreffenden Säure zusammen, vgl. p. 7.)

c) Zur Erkennung von Schwefelwasserstoffgas benutzt man Streifen von Filtrierpapier, die mit einer Lösung von essigs. Blei (oder von Bleioxydkali s. u.) getränkt sind; sie werden braun bis schwarz gefärbt (Bildung von PbS). — Gibt man zu einer Lösung, die Schwefelwasserstoff oder ein Schwefelmetall enthält, einige Tropfen einer alkalischen Lösung von Bleioxyd (z. B. K^2PbO^2), so entsteht bei Anwesenheit auch der geringsten Spur noch deutliche Braunfärbung.

d) Eine Lösung von Nitroprussidnatrium (wohl $Na^2FeC^5N^5(NO)$ wird durch lösliche Sulfide, nicht aber durch freien Schwefelwasserstoff violett gefärbt.

e) Im Glühröhrchen erhitzt geben manche Schwefelmetalle z. B. Sb^2S^5, FeS^2 ein Sublimat von Schwefel. — In einer an beiden Enden offenen, schief liegenden Glasröhre erhitzt, werden die Sulfide unter Bildung von schwefliger Säure oxydiert. — Vor dem Lötrohr (in der Reduktionsflamme) mit Na^2CO^3 erhitzt, liefern sie Schwefelnatrium, am Verhalten zu blankem Silber zu erkennen (vgl. pag. 57).

8. Salpetrige Säure.

a) Die salpetrigs. Salze (Nitrite, Verbindungen des Anions $NO^{2\prime}$) sind zum größten Teile in Wasser löslich. — Verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure entwickeln aus ihnen salpetrige Säure (braunrote Dämpfe).

b) Essigs. Blei färbt die Lösungen der salpetrigs. Alkalien gelb.

c) Salpetrigs. Silber fällt weißes salpetrigs.

Silber, $AgNO^2$, in viel Wasser löslich.

d) Schwefelwasserstoff wird durch salpetrige Säure unter Abscheidung von Schwefel zersetzt:

$$2HNO^2 + H^2S = 2NO + S + 2H^2O.$$

e) Mit Eisenvitriol und Schwefelsäure geben die Nitrite, infolge der Bildung von Stickoxyd, Ringbildung eine braune Färbung:

$$(x + 2)FeSO^4 + 2HNO^2 + H^2SO^4 = Fe^2(SO^4)^3 + [2NO + xFeSO^4] + 2H^2O.$$

Vgl. das Nähere bei „Salpetersäure".

f) Mit Lösungen von Jodkalium, resp. Jodcadmium, und Stärkekleister versetzt, geben die salpetrigs. Salze auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure sofort eine blaue Färbung (Lösung von Jodstärke). Die salpetrige Säure setzt aus der Jodwasserstoffsäure Jod in Freiheit:

$$N^2O^3 + 2HJ = 2NO + H^2O + J^2.$$

Letzteres bildet mit der Stärke die blaue Verbindung.

(Es ist zu diesen Versuchen Jodcadmium oder jodsäurefreies Jodkalium anzuwenden, da Jodwasserstoff und Jodsäure auch bei Abwesenheit von Nitriten sich unter Freiwerden von Jod zersetzen würden: $HJO^3 + 5HJ = 3J^2 + 3H^2O$.)

g) Gibt man zur stark verdünnten Lösung eines salpetrigs. Salzes etwas Sulfanilsäurelösung, etwas verdünnte Schwefelsäure und dann eine farblose Lösung von schwefelsaurem αNaphtylamin, so tritt Rotfärbung ein. Die Sulfanilsäure $C^6H^4\langle^{SO^3H}_{NH^2}$ wird diazotiert und die Diazobenzolsulfosäure bildet mit dem αNaphtylamin einen Azofarbstoff:

$$C^6H^4\langle^{SO^3}_{N^2} + C^{10}H^7NH^2 = C^6H^4\langle^{SO^3H}_{N^2}C^{10}H^6 . NH^2.$$

9. Unterchlorige Säure.

a) Die unterchlorigs. Salze (Hypochlorite, Verbindungen des Anions ClO') sind in der Regel mit Chlormetallen vermengt infolge der Darstellung durch Einwirkung von Chlor auf Hydroxyde, z. B.

$$2NaOH + Cl^2 = NaCl + NaClO + H^2O.$$ Eau de Javelle

Mit Säuren entwickeln sie Chlor:

$$NaClO + 2HCl = NaCl + Cl^2 + H^2O$$

$$NaClO + NaCl + H^2SO^4 = Na^2SO^4 + Cl^2 + H^2O.$$

b) Essigs. Blei gibt zuerst einen weißen Niederschlag (von $PbCl^2$), der bald gelb und schließlich braun wird infolge der Bildung von Bleihyperoxyd, PbO^2. Analog liefert Mangansulfat braunes Manganhyperoxydhydrat, H^2MnO^3.

c) Salpeters. Silber fällt Chlorsilber; das unterchlorigs. Silber zerfällt nämlich in chlors. Salz und Chlorid:

$$3AgClO = AgClO^3 + 2AgCl.$$

VIERTE GRUPPE.

Säuren, welche weder von Chlorbaryum, noch von salpeters. Silber gefällt werden: *Salpetersäure*, *Chlorsäure*.

1. Salpetersäure.

a) Die salpeters. Salze (Nitrate, Verbindungen des Anions $NO^{3'}$) sind in Wasser löslich (ausgenommen einige basische Salze). In konzentrierter Salpetersäure sind manche, z. B. $Ba(NO^3)^2$, sehr schwer löslich.

b) Die Lösungen der salpeters. Salze werden weder von Chlorbaryum, noch von essigs. Blei oder salpeters. Silber gefällt.

c) Gibt man zu einer Lösung von Salpetersäure oder

salpeters. Salzen konzentrierte Schwefelsäure und überschichtet mit einer konz. Ferrosulfatlösung, so bildet sich in der Berührungsschicht eine braunschwarze (bei geringen Mengen rötliche) Zone. Es entsteht durch Reduktion der Salpetersäure Stickoxyd, das sich mit Ferrosulfat zu einer leicht zersetzbaren Verbindung vereinigt:

$$(x + 6)FeSO^4 + 2HNO^3 + 3H^2SO^4 = 3Fe^2(SO^4)^3 + [2NO + xFeSO^4] + 4H^2O.$$

Will man in dieser Weise auf Salpetersäure prüfen in Salzen, die mit H^2SO^4 Niederschläge liefern, so nimmt man die Reaktion am besten in flachen Schälchen oder Uhrgläsern vor, indem man in die Mischung des Salzes und der Schwefelsäure einen Krystall von $FeSO^4$ einträgt. Es entsteht dann um den Krystall ein braunschwarzer (bezw. rötlicher) Ring.

d) Versetzt man salpeters. Salze mit Lösungen von Jodkalium (Jodcadmium) und Stärkekleister und fügt verdünnte Schwefelsäure hinzu, so erfolgt zunächst keine Reaktion (Unterschied von salpetriger Säure). Gibt man aber nun etwas Zink zu, so tritt infolge der Bildung von salpetriger Säure Blaufärbung ein:

$$HNO^3 + Zn + H^2SO^4 = HNO^2 + ZnSO^4 + H^2O$$
$$2HNO^2 + 2HJ = 2NO + 2H^2O + J^2.$$

e) Gibt man zur Lösung eines salpeters. Salzes einen Tropfen verdünnte Schwefelsäure und etwas Nitronlösung (eine 10%ige Lösung in 5%iger Essigsäure), so entsteht sofort ein voluminöser weißer Niederschlag oder bei sehr verdünnten Lösungen flimmernde Nädelchen desselben. (Nitron (= Diphenyl-endanilo-dihydrotriazol) hat die Zusammensetzung $C^{20}H^{16}N^4$; der Niederschlag ist das Nitrat $C^{20}H^{16}N^4 . HNO^3$.)

f) Fügt man zur Lösung eines salpeters. Salzes einige

Körnchen Diphenylamin und dann reine konz. Schwefelsäure, so tritt durch Oxydation des Diphenylamins Blaufärbung ein. (NB! Salpetrige Säure gibt die gleiche Reaktion.)

g) Beim Erhitzen im Glühröhrchen geben die Salze der Alkalien Sauerstoff ab, indem salpetrigs. Salze entstehen:

$$2KNO^3 = 2KNO^2 + O^2.$$

Die Salze der schweren Metalle dagegen geben rotbraune Dämpfe von Untersalpetersäure:

$$2Pb(NO^3)^2 = 2PbO + O^2 + 4NO^2.$$

Die letztere Reaktion tritt auch ein, wenn Alkalinitrate mit Kupfervitriol gemischt im Glühröhrchen erhitzt werden:

$$4KNO^3 + 2CuSO^4 = 2K^2SO^4 + 2CuO + 4NO^2 + O^2.$$

Auf Kohle erhitzt verpuffen die salpeters. Salze.

2. Chlorsäure.

a) Die chlors. Salze (Chlorate, Verbindungen des Chlorations $ClO^{3\prime}$) sind in Wasser löslich.

b) Die Lösungen werden weder von Chlorbaryum, noch von essigs. Blei oder salpeters. Silber gefällt.

c) Erwärmt man die Lösung eines chlorsauren Salzes mit Salzsäure, so färbt sie sich grünlich gelb, und es entweichen grüngelbe Dämpfe, ein Gemenge von Chlor und Chlortetroxyd (Unterchlorsäure):

$$KClO^3 + 6HCl = KCl + 3Cl^2 + 3H^2O$$

$$2KClO^3 + 4HCl = 2KCl + Cl^2O^4 + Cl^2 + 2H^2O.$$

d) Uebergießt man festes chlors. Salz mit konzentr. Schwefelsäure, so entsteht neben überchlors. Salz ebenfalls Chlortetroxyd:

$$3KClO^3 + 2H^2SO^4 = 2KHSO^4 + KClO^4 + Cl^2O^4 + H^2O.$$

Man operiere mit kleinen Mengen und vermeide Erwärmung, da sonst Explosion eintreten kann.

e) Beim Erhitzen im Glühröhrchen geben die Chlorate Sauerstoff ab und gehen in Chloride über:

$$2KClO^3 = 2KCl + 3O^2.$$

(Analog verhalten sich beim Glühen bromsaure und jodsaure Salze.)

ANHANG: ORGANISCHE SÄUREN.

Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure.

1. Essigsäure (CH^3COOH).

a) Die essigs. Salze (Acetate, Verbindungen des Anions CH^3COO') sind in Wasser größtenteils leicht löslich.

b) Durch Chlorbaryum oder essigs. Blei werden die essigs. Salze nicht gefällt.

c) Salpeters. Silber gibt mit konz. Essigsäure oder mit konz. Lösungen der Salze krystallinisches essigs. Silber, $AgC^2H^3O^2$, in viel Wasser löslich; auch in Ammoniak löslich.

d) Setzt man zu einem neutralen essigs. Salz Eisenchlorid oder zu Essigsäure Eisenchlorid und dann Ammon bis eben zur Neutralisation, so erhält man eine rote bis rotbraune Lösung von essigs. Eisenoxyd:

$$3KC^2H^3O^2 + FeCl^3 = 3KCl + Fe(C^2H^3O^2)^3.$$

Erwärmt man diese Lösung, so scheidet sich basisch-essigs. Salz als braunroter Niederschlag ab, während die überstehende Flüssigkeit entfärbt wird:

$$Fe(C^2H^3O^2)^3 + 2H^2O = Fe\begin{cases}(OH)^2\\(C^2H^3O^2)\end{cases} + 2C^2H^4O^2.$$

Vgl. pag. 7!

e) Essigsäure wird aus ihren Salzen beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. — Setzt man beim Erwärmen mit H^2SO^4 Alkohol zu, so

C_2H_5OH

tritt der charakteristische Geruch des hiebei gebildeten Essigäthers auf:

$$C^2H^5OH + H^2SO^4 = C^2H^5 . HSO^4 + H^2O$$

$$C^2H^5 . HSO^4 + C^2H^4O^2 = C^2H^5 . C^2H^3O^2 + H^2SO^4.$$

f) Die essigs. Salze werden beim Glühen ohne Abscheidung von Kohle in flüchtige Produkte (z. B. Aceton) und Carbonate (beziehungsweise Oxyde oder Metalle) zerlegt.

2. Oxalsäure, $\left(\begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix}\right)$.

a) Von den oxalsauren Salzen (Oxalaten, Verbindungen der Anionen $C^2O^{4''}$ und C^2O^4H') sind die der Alkalien in Wasser löslich, die übrigen größtenteils unlöslich. Viele lösen sich in den Alkalioxalaten unter Bildung von Doppelsalzen.

b) Chlorbaryum fällt aus den Lösungen der neutralen Salze weißes oxals. Baryum, $BaC^2O^4 . H^2O$, in Salzsäure und Salpetersäure leicht löslich. — Chlorcalcium fällt weißes oxals. Calcium, $CaC^2O^4 . H^2O$ (oder $3H^2O$), in Salzsäure und Salpetersäure löslich, in Essigsäure unlöslich.

c) Essigs. Blei fällt weißes oxals. Blei, PbC^2O^4, salpeters. Silber weißes oxals. Silber, $Ag^2C^2O^4$, beide in Salpetersäure, letzteres auch in Ammoniak löslich.

d) Durch konz. Schwefelsäure wird Oxalsäure in Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxydgas zerlegt. Letzteres brennt angezündet mit blauer Flamme:

$$H^2C^2O^4 + H^2SO^4 = (H^2SO^4 . H^2O) + CO^2 + CO.$$

e) Beim Glühen werden die Oxalate in Kohlenoxyd und Carbonate (resp. Oxyde oder Metalle) zerlegt. Die reinen Salze zeigen dabei keine Schwärzung:

$$K^2C^2O^4 = CO + K^2CO^3.$$

3. Weinsäure, $\left(\begin{matrix}CHOH\,.\,COOH\\ |\\ CHOH\,.\,COOH\end{matrix}\right)$.

a) Die weinsauren Salze (Tartrate, Verbindungen der Anionen $C^4H^4O^{6''}$ und $C^4H^4O^6H'$) der Alkalien sind in Wasser löslich, die übrigen schwer löslich: diese lösen sich in Säuren. Das saure Kalium- und das saure Ammoniumsalz sind in Wasser sehr wenig löslich. Viele Tartrate lösen sich in Alkalitartraten unter Bildung komplexer Salze.

b) Freie Weinsäure oder weins. Salz bei Gegenwart von Essigsäure gibt mit essigs. Kalium einen krystallinischen Niederschlag von saurem weins. Kalium, $KHC^4H^4O^6$:

$$C^4H^6O^6 + KC^2H^3O^2 + KHC^4H^4O^6 + C^2H^4O^2$$

$$Na^2C^4H^4O^6 + KC^2H^3O^2 + C^2H^4O^2 = KHC^4H^4O^6 + 2NaC^2H^3O^2.$$

c) Chlorbaryum oder Baryumacetat, in genügender Menge zugefügt, fällt weins. Baryum, $BaC^4H^4O^6$, in Säuren löslich. Der Niederschlag ist anfangs amorph, wird aber nach einigem Stehen krystallinisch. Das amorphe Salz ist in weins. Alkali löslich. — Chlorcalcium, ebenfalls in hinreichender Menge zuzusetzen, fällt weißes, krystallinisches weins. Calcium, $CaC^4H^4O^6$, löslich in Säuren, auch in Essigsäure. Dasselbe löst sich in kalter Kali- oder Natronlauge zur klaren Flüssigkeit, die beim Kochen unter Wiederabscheidung des Calciumsalzes zu einer gallertartigen Masse gesteht. Es entsteht wohl ein komplexes Salz $Na^2CaC^4H^2O^6$, in dem auch die alkoholischen Hydroxylwasserstoffatome der Weinsäure durch Metalle ersetzt sind:

$$CaC^4H^4O^6 + 2NaOH = Na^2CaC^4H^2O^6 + 2H^2O.$$

$BaSO_4$ + $SrSO_4$ trennen durch Na_2CO_3
$BaCO_3$ geht sofort in Lösung, $SrCO_3$ erst beim Kochen

Dieses Salz wird dann beim Kochen mit viel Wasser wieder zerlegt:

$$Na^2CaC^4H^2O^6 + 2H^2O = CaC^4H^4O^6 + 2NaOH.$$

d) Essigsaures Blei fällt weißes weins. Blei, $PbC^4H^4O^6$, in Salpetersäure und in Ammoniak löslich. — Salpeters. Silber fällt aus den neutralen Salzen weins. Silber, $Ag^2C^4H^4O^6$, in Salpetersäure und in Ammoniak löslich; wird beim Kochen unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzt. Die ammoniakalische Lösung des Silbersalzes liefert schon beim Erwärmen auf 60° einen Silberspiegel. Vgl. Citronensäure, d!

e) Durch konz. Schwefelsäure wird Weinsäure beim Erhitzen unter Entwicklung von Kohlensäure, Kohlenoxyd und schwefliger Säure verkohlt. Schon bei 50° tritt Braunfärbung ein. (Unterschied von Citronensäure.)

f) Beim Glühen werden die weins. Salze unter Entwicklung eines brenzlichen Geruches (nach verbranntem Zucker), Abscheidung von Kohle und Bildung von Carbonaten (Oxyden, Metallen) zerlegt.

4. Citronensäure, $\left(\begin{array}{l} CH^2 . COOH \\ | \\ COH . COOH \\ | \\ CH^2 . COOH \end{array}\right)$. dreibasisch

a) Die citronensauren Salze (Citrate, Verbindungen der Anionen $C^6H^5O^{7'''}$, $C^6H^6O^{7''}$ und $C^6H^7O^{7'}$) der Alkalien sind in Wasser löslich. Die übrigen Citrate sind im allgemeinen schwer löslich bis unlöslich. Die Metallcitrate bilden vielfach mit den Alkalicitraten komplexe, in Wasser lösliche Salze.

b) Citronensäure gibt unter den bei Weinsäure b)

besprochenen Bedingungen keinen Niederschlag, da das saure Kaliumsalz leicht löslich ist.

c) Gegen Chlorbaryum oder Baryumacetat verhält sich Citronensäure, resp. ihre neutralen Salze ungefähr, wie die Weinsäure (pag. 85), doch mit dem Unterschiede, daß der Niederschlag in der Regel amorph bleibt. Löst man ihn in Baryumacetat (oder Essigsäure) und läßt längere Zeit, bis zu einigen Tagen stehen, so bildet sich ein amorpher, allmählich krystallinisch werdender Niederschlag. — Chlorcalcium und Calciumacetat geben in neutralen Salzen zunächst keinen Niederschlag, bei längerem Stehen oder beim Kochen entsteht ein krystallinischer Niederschlag. Gibt man aber außer überschüssigem Chlorcalcium noch Kalilauge zu, so fällt Calciumcitrat, $Ca^3(C^6H^5O^7)^2$, flockig aus. Dies ist in Chlorammonium löslich, aber unlöslich in Kalilauge (Untersch. v. Weinsäure!). Kocht man die Lösung in Chlorammonium, so scheidet es sich krystallinisch aus und ist dann in NH^4Cl unlöslich. — Kalkwasser erzeugt zunächst, auch bis zur alkalischen Reaktion zugesetzt, keine Fällung; kocht man aber die Mischung, so fällt $Ca^3(C^6H^5O^7)^2$ flockig aus; in der Kälte löst es sich wieder fast vollständig auf.

d) Essigs. Blei fällt amorphes citronens. Blei, $Pb^3(C^6H^5O^7)^2 . H^2O$. — Salpeters. Silber fällt aus neutralen Lösungen flockiges citronens. Silber, $Ag^3(C^6H^5O^7)$, in Salpetersäure und in Ammoniak löslich. Die ammoniakalische Lösung wird bei 60° noch nicht reduziert (Unterschied von Weinsäure!); beim Kochen scheidet sie allmählich Silber ab.

e) Konz. Schwefelsäure löst zunächst ohne Färbung; erst im Verlaufe von Stunden tritt Gelbfärbung und schwache Gasentwicklung ein. Wird diese Lösung

erwärmt, so erfolgt rasch Gelbfärbung unter Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenoxyd. Bräunung und Entwicklung von schwefliger Säure tritt jedoch erst über 90° ein. (Unterschied von Weinsäure!)

f) Beim Glühen werden die Citrate unter Verkohlung zersetzt.

III. VORPRÜFUNG.

a) Vorprüfung auf trockenem Wege.

Ehe man bei einer Analyse zur eigentlichen Prüfung auf Basen und Säuren (zur Prüfung auf nassem Wege) schreiten kann, ist es notwendig, sich durch eine kurze Vorprüfung (auf trockenem Wege) allgemeine Aufschlüsse über die Natur der zu untersuchenden Substanz zu verschaffen. Es sind die Resultate dieser Vorprüfung z. B. für die Art der Auflösung oder Aufschließung maßgebend, wie insbesondere ohne Vorprüfung an ein zweckdienliches Vorgehen bei der Aufschließung kaum zu denken ist. Die Vorprüfung darf deshalb nie unterlassen werden.

Liegen Lösungen zur Untersuchung vor, so verdampft man einen Teil derselben bei nicht zu hoher Temperatur zur Trockne (ohne zu glühen) und benützt den Rückstand zu der Vorprüfung.

1. Prüfung im Glühröhrchen.

Um das Verhalten der Substanz bei höherer Temperatur kennen zu lernen, erhitzt man eine Kleinigkeit derselben (resp. des Eindampfungsrückstandes) in einem unten zugeschmolzenen Glasröhrchen („Glühröhrchen") zunächst gelinde, dann stärker bis zum Glühen.

Es sind dabei hauptsächlich folgende Erscheinungen zu beobachten:

1. Abscheidung von Kohle: Anwesenheit organischer Verbindungen. Gleichzeitig tritt Entwicklung

brenzlicher (empyreumatischer) Dämpfe oder — bei Anwesenheit von Stickstoff — Geruch nach verbranntem Horn ein.

2. Abgabe von Wasser: Krystallwasser, anhängende Feuchtigkeit. Häufig findet dabei Farbenänderung statt, so z. B. beim Uebergang des blauen, wasserhaltigen Kupfersulfates ($CuSO^4 + 5H^2O$) in das weiße wasserfreie Salz ($CuSO^4$). Auch Aufschwellen, z. B. beim Borax ($Na^2B^4O^7 + 10H^2O$), tritt ein oder Verknistern, z. B. beim Kochsalz infolge des gewaltsamen Austrittes von Wasser, das zwischen den Krystalllamellen eingeschlossen ist.

3. Farbenänderung: Anwesenheit von Verbindungen schwerer Metalle. Sie kann auf der Abgabe von Wasser beruhen (s. o.) oder auf dem Uebergang von Salzen in Oxyde. Kupfernitrat und Kupfercarbonat z. B. färben sich beim Erhitzen schwarz infolge der Ueberführung in Kupferoxyd:

$$2Cu(NO^3)^2 = 2CuO + 4NO^2 + O^2$$
$$CuCO^3 = CuO + CO^2.$$

Manche Verbindungen sind überhaupt in der Wärme anders gefärbt als in der Kälte, z. B. Zinkoxyd: in der Hitze gelb, in der Kälte weiß.

4. Bildung eines Sublimates: Anwesenheit flüchtiger Körper. (Man prüfe auf vollständige Flüchtigkeit; man kann so die Abwesenheit nichtflüchtiger Verbindungen von vornherein feststellen!)

a) Weißes Sublimat: Quecksilbersalze, Ammonsalze, arsenige Säure, Antimonoxyd. — Bedeckt man das Sublimat mit trockenem kohlens. Natrium und erhitzt, so färben sich Quecksilbersalze rot: Bildung von Quecksilberoxyd (oft gleichzeitig Bildung von metallischem Quecksilber), z. B.

$$HgCl^2 + Na^2CO^3 = HgO + CO^2 + 2NaCl.$$

Ammonsalze geben Ammoniak (am Geruch und an der Bräunung des feuchten Curcuma- oder Bläuung des roten Lackmuspapieres zu erkennen, vgl. bei Ammoniak pag. 12):

$$2NH^4Cl + Na^2CO^3 = 2NH^3 + CO^2 + H^2O + 2NaCl.$$

Arsenige Säure und Antimonoxyd werden hiebei anscheinend nicht verändert. Sie sublimieren krystallinisch.

b) Gelbes Sublimat: Quecksilberjodid (wird bei Berührung rot), Arsensulfür.

c) Gelb bis rot: Quecksilberverbindungen (Bildung basischer Salze).

d) Gelb bis braungelb: Schwefel, in der Hitze rotbraune Tropfen. Freier Schwefel oder schwefelreiche Sulfide, z. B. $Sb^2S^5 = Sb^2S^3 + 2S$.

e) Grau bis schwarz: Quecksilber (Kügelchen); Schwefelquecksilber (schwarz, gerieben rot); Jod (violette Dämpfe, Geruch nach Jod); Arsen: Spiegel (vgl. 6, d).

Es ist zu berücksichtigen, daß außer den hier erwähnten Körpern noch eine ganze Reihe von Verbindungen existiert, die mehr oder weniger flüchtig sind, so z. B. manche Chloride.

5) Abgabe von Dämpfen:

a) Farblose Dämpfe sind auf ihre Reaktion mit Lackmuspapier zu prüfen. Die Säuren bilden häufig Nebel beim Austreten aus dem Röhrchen (infolge des Ueberganges der wasserfreien in die wasserhaltigen Verbindungen).

b) Rotbraune Dämpfe: Untersalpetersäure, Brom. Untersalpetersäure, von Zersetzung der Nitrate der schweren Metalle herrührend, z. B.

$$2Pb(NO^3)^2 = 2PbO + 4NO^2 + O^2,$$

färbt Stärkepapier nicht und ist am Geruch zu erkennen. — Brom, ebenfalls am Geruch zu erkenneu, färbt Stärkepapier feuergelb.

c) Violette Dämpfe: Jod. Charakteristischer Geruch; oft gleichzeitige Bildung eines schwarzen Sublimates. Färbt Stärkepapier blau bis braunschwarz.

6. Auftreten eines Geruches:

a) Geruch nach Ammoniak: Ammonsalze. Cyanverbindungen oder stickstoffhaltige organische Verbindungen.

b) Geruch nach schwefliger Säure: Folge der Zersetzung schwefelsaurer Salze.

c) Geruch nach Cyan; Cyanverbindungen. Cyangas verbrennt angezündet mit pfirsichrot gesäumter Flamme:

$$C^2N^2 + 2O^2 = 2CO^2 + N^2.$$

d) Knoblauchgeruch: Arsenverbindungen; infolge von Reduktion (vgl. 4, e).

7. Abgabe von Sauerstoff (daran zu erkennen, daß ein glimmender Span, an die Mündung des Röhrchens gehalten, aufflackert oder sich wieder entzündet): Anwesenheit

von Hyperoxyden, z. B. Braunstein, MnO^2:

$$3MnO^2 = Mn^3O^4 + O^2;$$

von Quecksilberoxyd:

$$2HgO = 2Hg + O^2:$$

von Salzen sauerstoffreicher Säuren, z. B.

$$2KClO^3 = 2KCl + 3O^2.$$

2. Prüfung auf der Kohle.

Um das Verhalten der Körper, beziehungsweise der zugehörigen Oxyde in der Reduktionsflamme kennen zu lernen, bringt man eine kleine Menge derselben — in der Regel mit trockenem kohlens. Natrium gemengt — auf eine Kohle (in ein Grübchen) und erhitzt mittelst des Lötrohrs in der Reduktionsflamme[1]).

1) Zu den Lötrohrversuchen bedient man sich zweckmäßig der Bunsenbrenner mit Einsatz, um so eine flache, nicht runde

Der Zusatz des kohlens. Natriums hat den Zweck, Salze und Sulfide in Carbonate, beziehungsweise Oxyde überzuführen, z. B.

$$CaSO^4 + Na^2CO^3 = CaCO^3 + Na^2SO^4$$
$$CuCl^2 + Na^2CO^3 = CuO + CO^2 + 2NaCl.$$

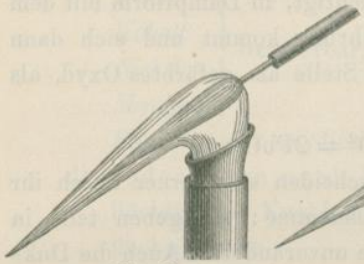


Fig. 2.

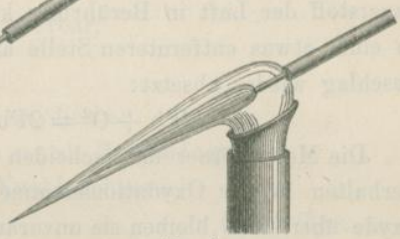


Fig. 3.

Bei regulinischen Metallen, Oxyden und leicht zersetzbaren Salzen hat der Zusatz von kohlens. Natrium keinen Zweck.

Hiebei ziehen sich die Alkalien und ihre Salze in die Kohle (infolge der Leichtschmelzbarkeit); die Oxyde der übrigen Elemente lassen sich (eventuell nach passendem Abschlämmen des Glührückstandes!) an folgenden Erscheinungen erkennen:

1. Die Oxyde der schweren Metalle werden durch die Kohle (der Reduktionsflamme) reduziert; die Metalle selbst sind teils flüchtig, teils nicht, dann zum Teile oxydierbar, zum Teile nicht, ferner schmelzbar oder unschmelzbar: wir werden also erhalten können geschmol-

Flamme zu erhalten. Je nachdem man nun mit dem Lötrohr dieselbe nur einfach durch gelindes Blasen auf den zu erhitzenden Körper hinlenkt oder aber gleichzeitig kräftig Luft in dieselbe einbläst, erhält man die Reduktions- oder die Oxydationsflamme. In ersterem Falle hält man das Lötrohr nur an die Flamme (Fig. 2) und bläst gelinde, im zweiten Falle führt man es bis ins Innere der Flamme ein (Fig. 3) und bläst kräftig. (Vgl. über die Flamme auch pag. 98.)

zene Körner, ungeschmolzene Massen und Beschläge, die letzteren bei Anwesenheit verdampfbarer oxydierbarer Metalle.

Aus Bleioxyd zum Beispiel entsteht metallisches Blei:

$$PbO + C = Pb + CO,$$

welches sich zum Teil verflüchtigt, in Dampfform mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung kommt und sich dann an einer etwas entfernteren Stelle als gefärbtes Oxyd, als Beschlag wieder absetzt:

$$2Pb + O^2 = 2PbO.$$

Die Metallkörner unterscheiden sich ferner durch ihr Verhalten in der Oxydationsflamme: sie gehen teils in Oxyde über, teils bleiben sie unverändert. Auch die Duktilität (Dehnbarkeit) ist zu berücksichtigen; man bringt das Metallkorn in ein Reibschälchen und stößt mit dem Pistill auf dasselbe: die duktilen Körner lassen sich dehnen, zu platten Blechen drücken, die spröden dagegen zerspringen beim Stoßen zu Pulver, welches sich wenigstens bei nachfolgendem Reiben zerteilen läßt.

Es liefern a) geschmolzene Metallkörner

ohne Beschlag:

gelb: *Gold*, duktil, nicht oxydierbar,

weiß: *Silber*[1]), duktil, nicht oxydierbar,

rot: *Kupfer*[2]), duktil, oxydierbar.

mit Beschlag: weiß, Beschlag gelb:

duktil: *Blei*, oxydierbar,

mit gelbem Beschlag spröde: *Wismut*, oxydierbar.

weiß, Beschlag weiß:

duktil: *Zinn*, oxydierbar[3]),

1) Vgl. übrigens bei „Silber" pag. 34.

2) Häufig Metallflitter.

3) Da Zinn und Antimon bei Anwendung von Na^2CO^3 nur schwierig als Metallkörner zu erhalten sind, so stellt man bei Auftreten eines weißen Beschlags noch einen zweiten Reduktions-

spröde: *Antimon*, oxydierbar.

b) Beschlag ohne Metallkorn:

weiß (heiß gelb): *Zink*,

gelbrot bis braun: *Cadmium*.

c) graue, ungeschmolzene Massen:

Eisen, *Kobalt*, *Nickel*, *Mangan* } oxydierbar,

Platin: nicht oxydierbar.

d) weder Korn noch Beschlag:

flüchtig mit Knoblauchgeruch: *Arsen*,

flüchtig ohne „ : *Quecksilber*.

Bei Beurteilung der Metallkörner ist noch zu berücksichtigen, daß bei gleichzeitiger Anwesenheit verschiedener Metalle Legierungen entstehen können.

2. Weiße ungeschmolzene Massen werden auf der Kohle hinterbleiben, wenn Salze der alkalischen Erden, der Magnesia und Tonerde vorhanden waren. (Durch Einwirkung von Na^2CO^3 entstehen die Carbonate, beziehungsweise Oxyde.) Befeuchtet man diese weißen Massen mit etwas Lösung von Kobaltnitrat und glüht heftig in der Oxydationsflamme, so liefert

Tonerde: blaue Massen (ungeschmolzen);

Magnesia: fleischfarbene Massen;

Baryt, *Strontian*, *Kalk* } graue Massen.

---

versuch an, indem man dem Salze außer Na^2CO^3 noch etwas KCN zusetzt und dieses Gemenge auf Kohle in der Reduktionsflamme erhitzt. (KCN geht dabei in KCNO über: z. B. $SnO^2 + 2KCN = Sn + 2KCNO$.) Vgl. auch (bei 2.) das Verhalten zu Kobaltlösung.

Das Kobaltnitrat geht dabei in Oxydul über:

$$2Co(NO^3)^2 = 2CoO + 4NO^2 + O^2,$$

und dieses Oxydul bildet mit Tonerde und Magnesia Verbindungen; bei Baryt, Strontian und Kalk werden nur die Gemenge der Oxyde erhalten.

Auch manche schwer schmelzbare Silicate, Phosphate, sowie auch Borate und Arseniate können blaue Massen liefern beim Glühen mit Kobaltsolution; diese Kobaltdoppelsalze sind dann häufig geschmolzen.

Zinkoxyd färbt sich — mit Kobaltlösung geglüht — gelblich grün; — Antimonoxyd: schmutzig (bläulich-) grün: — Zinnoxyd: blaugrün. (Es entstehen Verbindungen von CoO mit den betreffenden Oxyden.)

3. Grüne Schlacken (aus Chromoxyd bestehend) zeigen Chromoxydsalze und Chromate an.

4. Gelbe bis braune Schlacken bestehen aus Schwefelnatrium (Schwefelleber, Hepar) und deuten auf die Anwesenheit schwefelhaltiger Verbindungen. Sie sind zu prüfen, ob sie auf Silber bei Gegenwart von etwas Wasser einen schwarzen Fleck von Ag^2S liefern (vgl. pag. 57). Da das Schwefelnatrium zu seiner Bildung durch Reduktion von Salzen der Säuren des Schwefels einer gewissen Zeit bedarf, bei längerem Erhitzen aber, wie alle Alkalimetallverbindungen, sich in die Kohle zieht, so müssen diese Prüfungen im geeigneten Zeitpunkte vorgenommen werden. Jedenfalls hebe man, wenn die Masse sich in die Kohle gezogen hat, die Kohle auf der Erhitzungsstelle mit einem Messer heraus, extrahiere sie direkt auf dem blank geputzten Silberstück mit Wasser, wobei die Reaktion ganz sicher erhalten wird[1]).

1) Ganz schwache Heparreaktionen können auf der Gegenwart von Schwefelwasserstoff im Leuchtgas

Viele hierher gehörige Verbindungen, z. B. Sulfide, geben in einem schiefliegenden, an beiden Enden offenen Röhrchen erhitzt schweflige Säure, an ihrem Geruch leicht zu erkennen.

5. Verpuffung tritt ein bei Gegenwart sauerstoffabgebender Salze, z. B. KNO^3, $KClO^3$ etc. Dann Vorsicht bei der Vorprüfung auf Säuren mittelst konz. Schwefelsäure!

3. Bunsen'sche Reaktionen.

1. Reduktion im Kohlenstäbchen. Die pag. 92 ff. besprochenen Metallreduktionen lassen sich nach Bunsen sehr gut im Kohlenstäbchen im unteren Reduktionsraum der Bunsenflamme vornehmen[1]).

Man nähert der Lampenflamme seitlich einen nicht verwitterten Krystall von kohlens. Natrium und bestreicht mit den daran entstehenden Tropfen ein Zündhölzchen bis zu $^3/_4$ seiner Länge. Wird dasselbe darauf langsam in der Lampenflamme um seine Achse gedreht, so bildet sich um das verkohlte Holz eine Kruste von festem kohlens. Natrium, die bei dem Erhitzen im Schmelzraum der Flamme schmilzt und von der Kohle aufgesogen wird. Man erhält dadurch ein mit Soda imbibiertes Kohlenstäbchen, das durch eine Sodaglasur vor dem leichteren Verbrennen geschützt bleibt. An die Spitze dieses Stäbchens bringt man die mit einem Tropfen des schmelzenden Sodakrystalls auf der Hand zu einer breiigen Masse mittelst des Messers gemischte Probe von der Größe eines großen Hirsekorns. Nachdem die-

---

beruhen: man wiederhole in solchen Fällen den Lötrohrversuch unter Verwendung einer Kerzenflamme!

1) Zur Orientierung sei hier die Abbildnng der nicht leuchtenden Gasflamme nach Bunsen gegeben. (Siehe nächste Seite!)

selbe in der untern Oxydationsflamme zum Schmelzen gebracht, führt man sie von oben nach unten in den heißesten

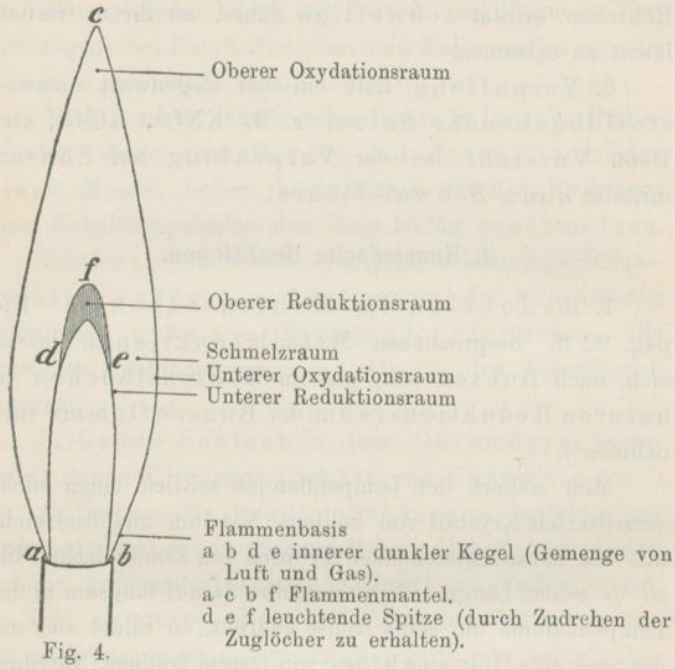


Fig. 4.

Teil des untern Reduktionsraumes. Der Zeitpunkt, wo die Reduktion vor sich geht, gibt sich durch ein heftiges Aufwallen der Soda zu erkennen, welches man nach einigen Augenblicken dadurch unterbricht, daß man die Probe am Kohlenstäbchen in dem dunkeln Kegel der Flamme erkalten läßt. Zerreibt man dann die abgebrochene Spitze des Stäbchens mit einigen Tropfen Wasser in einem kleinen Mörser, so werden die eventuell gebildeten Metallflitter oder -kügelchen deutlich sichtbar. (Vgl. pag. 94!)

2. Beschläge auf Porzellan. Die flüchtigen, durch Wasserstoff und Kohle reduzierbaren Elemente lassen sich entweder als solche oder als Oxyde aus ihren Ver-

bindungen abscheiden und in Gestalt von Absätzen auf Porzellan niederschlagen. Solche Absätze kann man außerordentlich leicht in Jodide, Sulfide und andere Verbindungen überführen, die sehr charakteristische und wertvolle Erkennungsmerkmale abgeben. Die Absätze bestehen in der Mitte aus einer dickeren Schicht, welche nach allen Seiten ganz allmählich in einen hauchartigen Anflug übergeht, so daß man den dickeren Absatz als „Beschlag“ von dem dünneren „Anflug“ zu unterscheiden hat. Beide zeigen mit ihren allmählichen Uebergängen alle Farbennuancen, die ihrer Substanz je nach den verschiedenen Graden der Zerkleinerung eigentümlich sind.

Die zu erzielenden Beschläge sind folgende:

a) Metallbeschlag. Er wird erhalten, indem man in der einen Hand ein Stäubchen der Probe an einem Asbestfaden in die obere, nicht zu umfangreiche Reduktionsflamme bringt, während man mit der andern Hand eine mit kaltem Wasser gefüllte, außen glasierte, möglichst dünnwandige, 1 bis 1,2 Dezimeter im Durchmesser haltende Porzellanschale dicht über den Asbestfaden in die obere Reduktionsflamme hält. Die betreffenden Metalle scheiden sich als schwarze, matte oder spiegelnde Beschläge oder als Anflüge ab.

b) Oxydbeschlag. Man hält die mit kaltem Wasser gefüllte Porzellanschale in den oberen Oxydationsraum der Flamme und verfährt im übrigen wie bei der Erzeugung von Metallbeschlägen. Wendet man zu dem Versuch nur ein Stäubchen der Probe an, so muß die Lampenflamme entsprechend verkleinert werden.

Der Oxydbeschlag wird auf folgende Weise geprüft:

α. Man beobachtet seine Farbe, sowie die des Anflugs.

β. Man überzeugt sich, ob ein Tropfen Zinnchlorür Reduktion bewirkt.

γ. Erfolgt keine Reduktion, so fügt man Aetznatron zum Zinnchlorür bis zur Auflösung des gefällten Zinnhydroxyduls und beobachtet, ob nun eine Reduktion eingetreten ist.

δ. Man breitet einen Tropfen völlig neutrales Silbernitrat mit Hilfe eines Glasstabes auf dem Beschlage aus und richtet einen ammoniakalischen Luftstrom darauf, indem man Luft über einen mit Ammoniakflüssigkeit benetzten Glasstöpsel gegen den Beschlag bläst. Entsteht ein Niederschlag, so beobachtet man dessen Farbe und überzeugt sich durch längeres Anblasen von ammoniakalischer Luft, ob derselbe sich löst oder welche Veränderungen er sonst dadurch erleidet.

c) Jodidbeschlag. Derselbe kann aus dem Oxydbeschlag dadurch erzeugt werden, daß man die erkaltete Schale, in welcher sich letzterer befindet, anhaucht, auf ein weithalsiges (mit Glasstöpsel gut verschließbares) Glas stellt, welches zu rauchender Jodwasserstoffsäure und phosphoriger Säure zerflossenen Jodphosphor enthält[1]), und ganz gelinde erwärmt.

Die Prüfung des Beschlages besteht in folgendem:

α. Man untersucht die Löslichkeit desselben einfach dadurch, daß man ihn, sobald die Schale erkaltet ist, anhaucht, wobei seine Farbe sich verändert oder ganz verschwindet, indem er sich in der Behauchung löst. Erwärmt mun die Schale gelinde oder bläst man aus einiger Entfernung darauf, so kommt der Beschlag durch den die Verdampfung befördernden Luftstrom unverändert wieder zum Vorschein.

---

1) Jodphosphor wird erhalten durch Erhitzen von Jod mit amorphem Phosphor. Hat die Mischung die Eigenschaft zu rauchen durch Wasseranziehen verloren, so braucht man nur etwas wasserfreie Phosphorsäure zuzufügen.

β. Man erzeugt die Ammonverbindung des Jodids, indem man über einen mit Ammoniak befeuchteten Glasstöpsel Luft darauf bläst und sieht, ob die Farbe des Beschlages und Anfluges rasch, langsam oder gar nicht verschwindet, oder ob Farbenveränderungen dadurch herbeigeführt werden.

γ. Der Jodidbeschlag gibt außerdem gewöhnlich mit Silbernitrat und Ammoniak, sowie mit Zinnchlorür und Natriumhydroxyd dieselben Reaktionen wie der Oxydbeschlag.

d) Sulfidbeschlag. Er wird am leichtesten aus dem Jodidbeschlage dadurch erzeugt, daß man auf denselben einen schwefelammonium haltigen Luftstrom bläst und das überflüssige Schwefelammonium durch gelindes Erwärmen des Porzellans entfernt. Es ist zweckmäßig, während des Anblasens den sich bildenden Sulfidbeschlag von Zeit zu Zeit zu behauchen.

Die mit demselben anzustellenden Versuche sind folgende:

α. Man überzeugt sich, ob derselbe durch Anhauchen oder Betropfen mit Wasser löslich ist. Oft haben die Sulfidbeschläge ganz gleiche Farbe mit den entsprechenden Jodidbeschlägen, sie unterscheiden sich dann aber gewöhnlich von diesen durch Unlöslichkeit beim Anhauchen.

β. Man untersucht das Sulfid auf seine Löslichkeit in Schwefelammonium, indem man letzteres auf den Beschlag bläst oder tropft.

Die Beschläge der flüchtigen Elemente sind in der Tabelle I auf S. 102 und 103 zusammengestellt.

4. Prüfung in der Phosphorsalzperle.

Man erhitze am Oehr eines Platindrahtes ein wenig phosphors. Natrium-Ammonium (Phosphor-

Bunsen's Tabelle der flüchtigen durch Re-

	Metallbeschlag und Anflug	Oxydbeschlag und Anflug	Oxydbeschlag mit $SnCl^2$	Oxydbeschlag mit $SnCl^2$ und NaOH	Oxydbeschlag mit $AgNO^3$ und NH^3
Sb	Schwarz mit braunem Anflug.	Weiß.	Weiß.	Weiß.	Schwarz; in NH^3 unlöslich.
As	Schwarz mit braunem Anflug.	Weiß.	Weiß.	Weiß.	Citronengelb oder braunrot; in NH^3 löslich.
Bi	Schwarz mit rußbraunem Anflug.	Gelblich weiß.	Weiß.	Schwarz.	Weiß.
Hg	Grauer, unzusammenhängender Anflug.	—	—	—	—
Pb	Schwarz mit braunem Anflug.	Hellockergelb.	Weiß.	Weiß.	Weiß.
Cd	Schwarz mit braunem Anflug.	Schwarz in Braun m. weiß. Anflug.	Weiß.	Weiß.	Weißer Anflug; wird blauschw.
Zn	Schwarz mit braunem Anflug.	Weiß.	Weiß.	Weiß.	Weiß.
Sn	Schwarz mit braunem Anflug.	Gelblich weiß.	Weiß.	Weiß.	Weiß.

salz, $NaNH^4HPO^4 . 4H^2O$) zum Schmelzen, bringe nun eine Kleinigkeit der Substanz an die erhaltene klare Perle und erhitze nochmals in der Oxydationsflamme oder in dem Oxydationsraum der Bunsenflamme. (Da durch Ab-

duktion als Beschläge abscheidbaren Elemente. Tab. I.

Jodidbeschlag und Anflug	Jodidbeschlag mit NH^3	Sulfidbeschlag und Anflug	Sulfidbeschlag (mit $(NH^4)^2S$.	
Orangerot durch Gelb; vorübergehend verhauchbar.	Bleibend verblasbar.	Orange.	Vorübergehend verschwindend.	Metallbeschlag in verdünnter Salpetersäure kaum löslich.
Eigelb; vorübergehend verhauchbar.	Bleibend verblasbar.	Citronengelb.	Vorübergehend verschwindend.	
Bläulich-braun mit fleisch- bis morgenrotem Anflug, vorübergehend verhauchbar.	Morgenrot bis eigelb; trocken geblasen kastanienbraun.	Umbrabraun mit kaffeebraunem Anflug.	Nicht verschwindend.	Metallbeschlag in verdünnter Salpetersäure schwer löslich.
Karminrot, nichtverhauchbar.	Vorübergehend verblasbar.	Schwarz.	Nicht verschwindend.	
Eigelb bis citronengelb, nichtverhauchbar.	Vorübergehend verblasbar.	Durch Braunrot in Schwarz.	Nicht verschwindend.	Metallbeschlag in verdünnter Salpetersäure momentan löslich.
Weiß.	Weiß.	Citronengelb.	Nicht verschwindend.	
Weiß.	Weiß.	Weiß.	Nicht verschwindend.	
Gelblichweiß.	Gelblichweiß.	Weiß.	Nicht verschwindend.	

fallen der Perlen die Bunsenbrenner in kurzer Zeit sich verschmieren, ist Vorsicht geboten. Man kann deshalb vorteilhaft diese Prüfungen in der Lötrohrflamme vornehmen.)

Das Phosphorsalz gibt beim Schmelzen zunächst sein Krystallwasser ab und geht dann nach der Gleichung

$$NaNH^4HPO^4 = NaPO^3 + H^2O + NH^3$$

in metaphosphorsaures Natrium über. Dieses metaphosphorsaure Natrium löst die meisten Oxyde oder Salze (letztere unter Austreibung der Säuren) zu teilweise charakteristisch gefärbten Perlen, z. B.

$$CuO + NaPO^3 = CuNaPO^4$$

$$CuSO^4 + NaPO^3 = CuNaPO^4 + SO^3.$$

Einzelne dieser gefärbten Perlen ändern in der Reduktionsflamme oder im Reduktionsraum der Bunsenflamme (infolge der Reduktion der gebildeten Phosphate) ihre Farbe; so wird z. B. die blaugrüne, durchsichtige Kupferperle durch Reduktion braunrot, undurchsichtig:

$$CuNaPO^4 + C = NaPO^3 + Cu + CO;$$

die violette Manganoxydperle geht in die farblose Manganoxydulperle über:

$$Mn^2(\overset{\|}{\widetilde{NaPO}}{}^4)^3 + C = 2MnNaPO^4 + NaPO^3 + CO.$$

Aehnlich wie Phosphorsalz liefert auch Borax ($B^2O^7Na^2 + 10H^2O$) mit den Oxyden und Salzen Perlen, die ebenfalls eventuell reduzierbar sind:

$$Na^2B^4O^7 + CuO = 2NaBO^2 + Cu(BO^2)^2$$

$$Na^2B^4O^7 + CuSO^4 = 2NaBO^2 + Cu(BO^2)^2 + SO^3$$

$$2NaBO^2 + Cu(BO^2)^2 + C = Na^2B^4O^7 + Cu + CO.$$

Die Reduktion der Oxydperlen wird häufig durch Zusatz von etwas Zinn wesentlich erleichtert:

$$2CuNaPO^4 + Sn = Sn(\overset{\|}{\widetilde{NaPO}}{}^4)^2 + 2Cu.$$

Charakteristische Färbungen besitzen die Phosphorsalzperlen folgender[1]) Elemente:

---

1) Bezüglich der Perlen der seltenen Elemente vgl. den Anhang.

	Oxydationsflamme.	Reduktionsflamme.
Eisen:	in der Hitze gelb bis dunkelrot, in der Kälte heller bis farblos	grün bis farblos.
Nickel:	ebenso	wie die Oxydationsperle [1]).
Kobalt:	blau	blau.
Mangan:	violett	farblos.
Chrom:	grün	grün.
Kupfer:	blaugrün	braunrot, undurchsichtig.

Die übrigen Oxyde liefern farblose, durchsichtige bis trübe, emailartige Perlen.

Charakteristisch ist noch das Verhalten der Kieselsäure und der Silicate in der Phosphorsalzperle: Kieselsäure löst sich in der Perle nicht, sondern schwimmt als scharf begrenzte Masse (Skelett) in der Perle. Analog wird aus den Silicaten Kieselsäure (als Skelett) abgeschieden, z. B.

$$NaPO^3 + CaSiO^3 = CaNaPO^4 + SiO^2.$$

5. Prüfung der Flammenfärbung.

Vermutet man Alkalien oder alkalische Erden, so befestigt man eine Kleinigkeit der Substanz am Oehr des (frisch ausgeglühten) Platindrahtes, befeuchtet mit etwas Salzsäure und bringt in den Schmelzraum der Flamme.

Die Flamme wird gefärbt durch die Salze von

Kalium: violett.
Natrium: gelb.
Baryum: grün.
Strontium: karminrot.
Calcium: gelbrot.

Es ist indessen zu beachten, daß sich diese Färbungen

1) Vgl. bezüglich des Verhaltens der Boraxperle bei „Nickel" pag. 30.

teilweise gegenseitig verdecken. Zur Erkennung von Kalium neben Natrium dient das blaue Glas oder Indigoprisma (vgl. pag. 11 und 12); die Natriumflamme wird verdeckt und die Kaliumflamme wird sichtbar. — Kupfersalze, Borsäure geben gleichfalls grüne Flammen. Fahlblaue Flamme geben manche Schwermetalle, bezw. deren Salze. — Bezüglich der seltenen Elemente ist der betreffende Anhang zu vergleichen.

b) Vorprüfung auf Säuren.

Aus dem Verhalten der verschiedenen Salze zu verdünnter und konzentrierter Schwefelsäure, sowie zu Schwefelsäure und Alkohol lassen sich wertvolle Schlüsse auf An- und Abwesenheit verschiedener Säuren ziehen; es sei dasselbe daher kurz besprochen.

1. Uebergießt man eine kleine Menge des zu prüfenden Körpers, resp. der zu prüfenden Lösung[1]) mit verdünnter Schwefelsäure, so können sich entwickeln:

Gefärbte Gase: Grüngelbes Chlor bei Gegenwart von unterchlorigs. Salzen (pag. 80). Bläut Jodkaliumstärkepapier.

Rote Dämpfe von salpetriger Säure bei Anwesenheit von salpetrigs. Salzen (pag. 78). Prüfung nach pag. 79, e.

Farblose Gase, am Geruch zu erkennen: Schweflige Säure aus schwefligs. oder unterschwefligs. Salzen; bei Gegenwart letzterer findet gleichzeitig Abscheidung von Schwefel statt (vgl. pag. 59). Erkennung der schwefligen Säure durch jods. Kalium: vgl. pag. 58.

1) Bez. des Verhaltens der Lösungen vgl. auch V, Fällung der ersten Gruppe.

Cyanwasserstoff (am Bittermandelgeruch zu erkennen) aus manchen Cyaniden. Zu erkennen mittelst der Rhodanreaktion, pag. 74, e.

Essigsäure bei Gegenwart von Acetaten, siehe 3!

Schwefelwasserstoff: aus manchen Sulfiden. Bräunt Bleipapier, pag. 78. Bei Gegenwart von Polysulfiden scheidet sich gleichzeitig Schwefel ab; ebenso können Sulfosäuren sich ausscheiden (vgl. V, Fällung der ersten Gruppe!).

Farb- und geruchloses Gas: Kohlensäure: entweicht unter Aufbrausen aus kohlens. Salzen; Prüfung mit Baryumhydroxyd, pag. 65. $BaCO_3 + H_2O$

2. Uebergießt man eine kleine Probe (vgl. pag. 97!) der zu prüfenden Substanz mit der 3—4fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure und erwärmt gelinde, so treten auf:

Gefärbte Gase: Grüngelbes Chlor bei unterchlorigs. Salzen; ferner bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chloriden und Nitraten oder Chloriden und Hyperoxyden. (Im ersteren Falle werden gleichzeitig Salzsäure und Salpetersäure in Freiheit gesetzt, die nach pag. 113 auf einander wirken; im zweiten Falle wirkt die freiwerdende Salzsäure auf die Hyperoxyde ein; vgl. pag. 113!)

Grüngelbes explosibles Gemenge von Chlor und Chlortetroxyd aus chlorsauren Salzen; pag. 82!

Braunes Brom neben Bromwasserstoff aus Bromiden; das Gas färbt Stärkepapier feuergelb.

Braunes Chromoxychlorid bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chloriden und Chromaten; Erkennung: pag. 70!

Rotbraune Dämpfe: salpetrigs. Salze. Siehe 1!

Violette Dämpfe von Jod aus Jodiden: färben Stärkepapier blau. (Nebenbei entstehen eventuell SO^2, S und H^2S. Es entsteht zunächst Jodwasserstoff, der sich mit SO^4H^2 umsetzt nach

$$H^2SO^4 + 2HJ = H^2SO^3 + H^2O + J^2$$
$$H^2SO^4 + 8HJ = H^2S + 4H^2O + 4J^2;$$

endlich kann Umsetzung stattfinden nach

$$H^2S + J^2 = 2HJ + S.)$$

Farblose Gase, am Geruch zu erkennen: Chlorwasserstoff: von stechendem Geruch, aus Chloriden; trübt Silberlösung (am Glasstab), vgl. pag. 69!

Bromwasserstoff, s. oben!

Fluorwasserstoff, stark sauer riechend, aus Fluoriden, ätzt Glas; vgl. pag. 64! (Vgl. auch Kieselfluorwasserstoff pag. 67.)

Salpetersäure: von stechendem Geruch, bei Gegenwart von Nitraten. Bei Zufügung von Ferrosulfat rote Dämpfe. (Das nach p. 81 sich bildende Stickoxyd geht in Untersalpetersäure über.)

Schweflige Säure, siehe 1! (NB. kann auch durch Reduktion der angewandten Schwefelsäure sich bilden!)

Schwefelwasserstoff, siehe 1!

Essigsäure, siehe 1 und 3!

Farb- und geruchlose Gase: Sauerstoff (durch den glimmenden Span zu erkennen, vgl. pag. 92!) bei Gegenwart von Hyperoxyden, chroms. und übermangans. Salzen, z. B.

$$2MnO^2 + 2H^2SO^4 = 2MnSO^4 + 2H^2O + O^2$$
$$4K^2CrO^4 + 10H^2SO^4 = 2Cr^2(SO^4)^3 + 4K^2SO^4 + 10H^2O + 3O^2$$

$4KMnO^4 + 6H^2SO^4 = 4MnSO^4 + 2K^2SO^4 + 6H^2O + 5O^2$.

Chromate färben sich grün, Permanganate werden entfärbt.

Kohlensäure, vgl. 1!

Kohlenoxyd (brennt mit blauer Flamme): aus organischen Substanzen meist unter gleichzeitiger Schwärzung (und Entwickelung von CO^2 und SO^2) z. B. bei Weinsäure, Citronensäure, vgl. pag. 86 u. 87; aus Oxalsäure (neben CO^2) ohne Schwärzung, pag. 84; aus Cyaniden, Ferrocyaniden etc. vgl. IV, Cyanide! (Bei letzteren tritt vorübergehende Blaufärbung auf!)

3. Erwärmt man eine Probe mit konz. Schwefelsäure und Alkohol, so tritt bei Anwesenheit von Acetaten der Geruch nach Essigäther auf, pag. 83! Zündet man andernfalls nach gelindem Erwärmen den Alkohol an, so erscheint bei Gegenwart von Borsäure die Flamme grün gefärbt. (Vgl. pag. 63, d; weitere Erkennung mittelst Curcumapapier, pag. 63 e!)

IV. LÖSUNG UND AUFSCHLIESSUNG.

Zum Behufe der Prüfung auf nassem Wege müssen die festen Körper in Lösung gebracht werden. Die Art der Lösung ist verschieden nach der Natur der Körper; es sind in dieser Hinsicht zu unterscheiden folgende 5 Gruppen:

1. *Oxyde und Salze* (im allgemeinen).
2. *Metalle und Legierungen.*
3. *Sulfide* (der schweren Metalle).
4. *Cyanide* (der schweren Metalle).
5. *Silicate.*

Man kann andrerseits unterscheiden zwischen Lösung und Aufschließung. Manche Salze etc. lassen sich nicht durch Behandlung mit Wasser und Säuren direkt in Lösung bringen; es muß z. Beispiel durch eine vorhergehende Operation die Säure von der Base getrennt werden, so im Baryumsulfat die Schwefelsäure vom Baryt durch Schmelzen mit kohlensaurem Natrium. Man erhält durch diese vorhergehende Aufschließung neue Verbindungen, die in Wasser oder Säuren löslich sind.

Erhält man von Gemengen verschiedene Lösungen, z. B. eine in Wasser und eine in Salzsäure, oder eine in Salzsäure und eine in Salpetersäure, so ist es ratsam, jede dieser Lösungen für sich durchzuprüfen, da zwei einfache Analysen rascher gemacht werden, als eine komplizierte, und da die verschiedenen Lösungen sich häufig gegenseitig wieder ausfällen. Auch erhält man so einen etwas tieferen Einblick in die Natur des untersuchten Gemenges.

Harte Körper, Mineralien etc. müssen vor der Lösung in einer Porzellan- oder Achatreibschale fein gerieben werden. Ganz harte Mineralien zerkleinert man zunächst in einem Stahlmörser („Diamantmörser") und zerreibt das erhaltene grobe Pulver in der Achatreibschale. Zweckmäßig beutelt man sodann das so erhaltene feine Pulver ab durch (gewaschene) Leinwand; die gröberen Teilchen zerreibt man wieder u. s. f.

Liegen (nach den Ergebnissen der Vorprüfung) organische Verbindungen oder Gemenge mit organischen Substanzen vor, so zerstöre man durch Glühen die organische Substanz und bringe den Rückstand (eventuell unter Zurücklassung der Kohle) in Lösung. — Beim Glühen könnten sich Arsen und Quecksilber, vielleicht auch Zink und Cadmium verflüchtigen; zur Prüfung auf diese ist Zerstörung der organischen Substanz nicht erforderlich.

1. Lösung der Oxyde und Salze.

a) Eine Probe der zu lösenden Substanz erhitze man in einem Reagensröhrchen zunächst mit Wasser. Löst sie sich, so bringe man einen größeren Teil der Substanz in Lösung und prüfe diese Lösung auf Basen und Säuren. — Bleibt ein Teil ungelöst, so filtriere man davon ab und verdampfe vorsichtig bis eben zur Trockne, um zu sehen, ob nicht wenigstens ein Teil sich gelöst hat. — Salze, die nur im heißen Wasser löslich sind und beim Erkalten sich wieder abscheiden würden, müssen aufgeschlossen werden.

b) Körper, die in Wasser unlöslich sind, prüfe man weiter auf ihre Löslichkeit in verdünnter Salpetersäure. Man nehme nicht zuviel Salpetersäure, da viele Nitrate zwar in Wasser, aber nicht im Ueberschusse starker Säuren löslich sind.

Beim Lösen der Oxyde entstehen hiebei die Nitrate,

beim Lösen der Salze entsteht das Nitrat der Basis neben der freien Säure, z. B.

$$Ca^3(PO^4)^2 + 6HNO^3 = 3Ca(NO^3)^2 + 2H^3PO^4$$

$$CuCO^3 + 2HNO^3 = Cu(NO^3)^2 + CO^2 + H^2O.$$

Flüchtige Säuren werden sich deshalb hier bemerkbar machen:

Kohlensäure: braust auf; geruchlos; trübt Barytwasser; vgl. pag. 65.

Cyanwasserstoff: Geruch nach bitteren Mandeln; gibt mit Schwefelammonium Rhodanammonium; vgl. pag. 74.

Schwefelwasserstoff: am Geruch zu erkennen, schwärzt Bleipapier; vgl. pag. 78.

Schweflige Säure: Geruch nach brennendem Schwefel; bläut Papierstreifen, die mit Stärke und jods. Kalium getränkt sind; vgl. pag. 58.

Ferner könnten unter Umständen hier auftreten Jod, Brom, Chlor. Vgl. überhaupt pag. 106 u. ff.

Beim Lösen mit Salpetersäure können sich schwer lösliche Säuren abscheiden: Borsäure, krystallinisch, in heißem Wasser leicht löslich; Kieselsäure, gallertartig.

Das Auftreten roter Dämpfe von Untersalpetersäure rührt von Oxydationsvorgängen her, wenn z. B. Quecksilberoxydul- in Quecksilberoxydverbindungen übergeführt werden:

$$Hg^2O + 6HNO^3 = 2Hg(NO^3)^2 + 2NO^2 + 3H^2O.$$

Die Oxydationen können die Resultate der Analyse beeinträchtigen, besonders bei Quecksilberverbindungen. Es wäre dann nachträglich nicht mehr zu konstatieren, ob ursprünglich Oxydul- oder Oxydsalze vorlagen. Sind daher Quecksilbersalze nicht in Wasser oder mäßig warmer verdünnter Salpetersäure löslich, so

schließe man sie mit Natronlauge auf (vgl. e). — Arsenverbindungen löse man womöglich immer in Chlorwasserstoffsäure, um nicht unnötigerweise arsenige Säure in Arsensäure überzuführen.

Beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure zerfällt die Mennige in salpeters. Blei, das sich löst, und in unlösliches braunes Hyperoxyd:

$$Pb^3O^4 + 4HNO^3 = 2Pb(NO^3)^2 + PbO^2 + 2H^2O.$$

Letzteres ist mit konz. HCl in Chlorid überzuführen.

c) Diejenigen Körper, die in verdünnter Salpetersäure unlöslich sind, behandle man mit konz. Chlorwasserstoffsäure.

Entwickelt sich beim Lösen Chlorgas, so sind Hyperoxyde und ähnliche Verbindungen, z. B. Manganhyperoxyd, Chromsäure, Uebermangansäure zugegen:

$$MnO^2 + 4HCl = MnCl^2 + Cl^2 + 2H^2O$$
$$2CrO^3 + 12HCl = 2CrCl^3 + 3Cl^2 + 6H^2O$$
$$Mn^2O^7 + 14HCl = 2MnCl^2 + 5Cl^2 + 7H^2O.$$

Bleihyperoxyd liefert hiebei Chlorblei, das sich beim Erkalten krystallinisch abscheidet. Man zerlegt dieses am besten mit Na^2CO^3 (vgl. unten!).

d) Manche Verbindungen, die sich in Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure nicht lösen, lösen sich in Königswasser.

Beim Lösen in Königswasser entsteht zuerst Chlor[1]) nach

$$6HCl + 2HNO^3 = 3Cl^2 + 2NO + 4H^2O$$

und dieses bewirkt dann die Lösung. — Man mische etwa 2 Vol. konz. HCl mit 1 Vol. konz. HNO^3; die Einwirkung erfolgt beim Erwärmen. — Selbstverständlich ist mit dem Lösen in Königswasser Oxydation verbunden, wenn solche möglich, was stets, z. B. bei Quecksilberverbindungen, zu berücksichtigen ist.

1) Neben Nitrosylchlorür (NOCl) und Nitrosylchlorid ($NOCl^2$).

e) Viele Verbindungen, die weder von Wasser, noch von Säuren gelöst werden, werden durch Kochen oder Schmelzen mit Alkalicarbonaten aufgeschlossen, d. h. in lösliche Verbindungen übergeführt. Hieher gehören z. B. die Sulfate des Bleis und der alkalischen Erden, Chlorblei, Jodblei, Zinnoxyd u. s. w.

Von den Sulfaten wird Bleisulfat leicht durch Kochen mit einer Lösung von kohlens. Natrium zerlegt, ebenso Calciumsulfat und, wenn auch schwieriger, gefälltes Strontiumsulfat; Baryumsulfat, auch das gefällte, wird nur äußerst unvollständig durch Kochen mit Sodalösung zerlegt. Dagegen werden sie (auch die natürlich vorkommenden Mineralien) leicht beim Schmelzen mit 4—6 fachen Mengen kohlens. Natriumkaliums[1]) zerlegt. — Bei diesen Zersetzungen entsteht z. B. aus $BaSO^4$ und $NaKCO^3$ in Wasser lösliches $NaKSO^4$ und in Säuren lösliches $BaCO^3$:

$$NaKCO^3 + BaSO^4 = NaKSO^4 + BaCO^3.$$

Man zieht daher die Schmelze vollständig mit heißem Wasser aus und löst dann den Rückstand in Salzsäure oder Salpetersäure. — In der wässerigen Lösung ist die Säure, in der sauren die Base zu suchen.

Chlorblei, Jodblei etc. werden schon beim Kochen mit einer Lösung von Natriumcarbonat in Chlor- (resp. Jod-) Natrium und Bleicarbonat zerlegt:

$$PbCl^2 + Na^2CO^3 = 2NaCl + PbCO^3.$$

1) Das Doppelsalz $NaKCO^3$ schmilzt leichter als das Natrium- oder Kaliumsalz allein. — Das Schmelzen ist im Platintiegel vorzunehmen, da Porzellan von den Alkalicarbonaten zerlegt wird. Nicht in Platintiegeln dürfen geschmolzen werden: Kalium- und Natriumhydroxyd; Nitrate und Cyanide der Alkalien; Metalle und Sulfide derselben; überhaupt keine Substanzen, aus denen ein Metall reduziert werden könnte; ferner keine Substanzen, die Chlor entwickeln könnten.

(Bleicarbonat ist in Natriumcarbonat etwas löslich, kann aus dieser Lösung durch Kohlensäure gefällt werden.)

Chlorsilber etc. liefert beim Schmelzen mit Alkalicarbonat neben Alkalichlorid metallisches Silber:
$4AgCl + 2NaKCO^3 = 2NaCl + 2KCl + 4Ag + 2CO^2 + O^2$.

Zinnoxyd (Zinnstein) wird durch Schmelzen mit kohlens. Alkali in zinns. Alkali übergeführt, das dann in Wasser und Salzsäure löslich ist:

$$SnO^2 + K^2CO^3 = K^2SnO^3 + CO^2$$
$$K^2SnO^3 + 6HCl = SnCl^4 + 2KCl + 3H^2O.$$

Man schmelze, bis keine Kohlensäure mehr entweicht.

Da Zinnoxyd durch Na^2CO^3 nur sehr schwer angegriffen wird, schmilzt man es besser im Silbertiegel mit Aetznatron oder Aetzkali und behandelt die Schmelze, wie oben angeführt[1]).

Manche Körper werden von Lösungen der kohlens. Alkalien nicht verändert, lassen sich aber leicht durch Kochen mit ätzenden Alkalien aufschließen, z. B. Quecksilber- und Silberverbindungen. Es entsteht das betreffende Oxyd, während die Säure als Alkalisalz in Lösung geht; das Oxyd wird nach dem Auswaschen in Salpetersäure gelöst:

$$2HgCl + 2NaOH = Hg^2O + 2NaCl + H^2O.$$

Bei Quecksilberverbindungen wende man hiezu kalte verdünnte Salpetersäure an, um Oxydation des Oxyduls zu Oxydsalz zu vermeiden. (HgJ^2, das sich in dem kohlens. Alkali, bez. dem entstandenen Alkalijodid, wieder teilweise lösen würde, bringe man mit Königswasser in Lösung.)

f) Fluorverbindungen, z. B. Flußspath,

1) Oder man schmilzt es im Porzellantiegel mit 3 T. kohlens. Natrium und 3 T. Schwefel und laugt nach dem Erkalten die Schmelze mit Wasser aus. Die gelbe Lösung enthält das Zinn als Sulfostannat: Na^2SnS^3; der unlösliche Rückstand, Sulfide enthaltend, ist nach 3 (pag. 118) weiterzuprüfen.

Kryolith zerlegt man durch gelindes Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in Platintiegel:

$$CaFl^2 + H^2SO^4 = CaSO^4 + 2HFl.$$

Die Flußsäure wird durch die Glasätzung erkannt (vgl. pag. 64); die zurückbleibenden Sulfate werden in Salzsäure gelöst oder, wenn nötig, noch mit kohlens. Natrium aufgeschlossen.

Fluorhaltige Silicate liefern hiebei Siliciumfluorid analog der Gleichung:

$$2CaFl^2 + SiO^2 + 2H^2SO^4 = SiFl^4 + 2CaSO^4 + 2H^2O.$$

Leitet man die entweichenden Gase durch eine feuchte Glasröhre, so entsteht neben Kieselfluorwasserstoff Kieselsäure:

$$3SiFl^4 + 3H^2O = 2H^2SiFl^6 + H^2SiO^3.$$

Die Kieselsäure gibt sich entweder direkt oder nach dem Trocknen der Röhre als weißer Ueberzug oder Anflug zu erkennen (vgl. pag. 64). KO Cr_2O_3

g) Chromoxyd, Chromeisenstein, Tonerde, Eisenoxyd werden am besten durch Schmelzen mit der zehnfachen Menge sauren schwefels. Kaliums aufgeschlossen. Es entstehen dabei, wenn die Temperatur nicht zu hoch gesteigert wird, die neutralen Sulfate (neben basischen Salzen):

$$Al^2O^3 + 6KHSO^4 = Al^2(SO^4)^3 + 3K^2SO^4 + 3H^2O,$$

welche nach dem Erkalten durch Wasser (und Salzsäure) in Lösung gebracht werden.

Chromeisenstein wird am besten so aufgeschlossen, daß man dieser Schmelzung mit saurem schwefels. Kalium noch eine zweite mit chlors. Kalium und Kaliumcarbonat folgen läßt, behufs Ueberführung des Chromoxyds in Chromsäure:

$$Cr^2(SO^4)^3 + 3K^2CO^3 = Cr^2O^3 + 3K^2SO^4 + 3CO^2$$

$$Cr^2O^3 + 2K^2CO^3 + KClO^3 = 2K^2CrO^4 + KCl + 2CO^2.$$

Die Schmelze gibt an Wasser chroms. Kalium ab; der Rückstand, aus Eisenoxyd (mit etwas Chromoxyd) bestehend, wird in Salzsäure aufgenommen.

h) Kohle (auch Graphit), Schwefel sind an ihrem Aussehen und am Verhalten beim Erhitzen zu erkennen.

2. Lösung der Metalle und Legierungen.

Metalle und Legierungen behandelt man mit konz. Salpetersäure in der Wärme, und zwar erwärmt man solange, als bei neuem Zusatz von Salpetersäure noch rote Dämpfe auftreten. Man verdampft dann auf dem Wasserbade die überschüssige Salpetersäure (welche die Lösung der Nitrate in Wasser beeinträchtigen würde) und nimmt in Wasser und etwas HNO^3 auf. Es gehen die meisten Metalle als Nitrate in Lösung, während Gold, Platin etc. als solche, Zinn und Antimon als Oxyde oder Hydroxyde zurückbleiben[1]). Wenn Zinn oder Antimon vorhanden, kann sich im Rückstande auch Arsen als arsens. Salz finden. Ferner kann der Rückstand basisches Wismut- und Eisennitrat enthalten.

Der Rückstand wird, nach sorgfältigster Auswaschung, mit gelbem Schwefelammonium digeriert, wobei Sn, Sb und As als Sulfosalze in Lösung gehen:

$$Sn(OH)^4 + 3(NH^4)^2S = (NH^4)^2SnS^3 + 4NH^4OH$$
$$Sb^2O^3 + 6(NH^4)^2S + 2S + 3H^2O = 2(NH^4)^3SbS^4 + 6NH^4OH$$
$$Sb^2O^4 + 7(NH^4)^2S + S + 4H^2O = 2(NH^4)^3SbS^4 + 8NH^4OH$$

1) Beim Lösen der Metalle in Salpetersäure entstehen je nach der Konzentration der Säure verschiedene sauerstoffärmere Oxyde des Stickstoffs: bei 1,2 sp. G. bildet sich NO^2; bei 1,35 sp. G. vorwiegend N^2O^3; bei 1,42 sp. G. NO; bei 1,1 sp. G. N^2O. (Bei noch größerer Verdünnung entsteht Ammoniak.) Salpetersäure von 1,1 sp. G. und darunter wird überhaupt nur von den stärker positiven Metallen (z. B. Zn, Fe) angegriffen.

$Sb^2O^5 + 8(NH^4)^2S + 5H^2O = 2(NH^4)^3SbS^4 + 10NH^4OH$
$As^2O^5 + 8(NH^4)^2S + 5H^2O = 2(NH^4)^3AsS^4 + 10NH^4OH$.
Basische Wismut- und Eisennitrate würden schwarzes, in stärkerer Säure lösliches Sulfid liefern.

Ein eventuell bleibender Rückstand wäre zuerst nochmals auf sein Verhalten zu Salpetersäure zu prüfen; würde er sich nicht lösen, so wäre er mit Königswasser zu behandeln, das Gold und Platin als Chloride in Lösung bringen würde:

$$Au + 3HCl + HNO^3 = AuCl^3 + NO + 2H^2O$$
$$3Pt + 12HCl + 4HNO^3 = 3PtCl^4 + 4NO + 8H^2O.$$

3. Sulfide der schweren Metalle.

Die Sulfide der schweren Metalle besitzen gewöhnlich Metallglanz; sie werden, wie die Metalle, mit konz. Salpetersäure behandelt, wobei die meisten als Nitrate in Lösung gehen:

$$CuS + 4HNO^3 = Cu(NO^3)^2 + S + 2NO^2 + 2H^2O.$$

Das Verfahren ist wie bei 2; der anfangs abgeschiedene Schwefel oxydiert sich zu Schwefelsäure. — Der unlösliche Rückstand kann hier außer den Oxyden von Sn, Sb, As noch enthalten $PbSO^4$, $BiONO^3$ (bei Behandlung der Nitrate mit Wasser gebildet), auch basisches Eisennitrat und HgS. Man behandelt zuerst mit gelbem Schwefelammonium, wobei wieder Sn, Sb und As in Lösung gehen. Einem eventuell bleibenden Rückstand entzieht man durch Salpetersäure Bi, Fe und Pb, die sich hier wieder als Sulfide finden würden, und löst dann das Schwefelquecksilber mit Königswasser:
$3HgS + 6HCl + 2HNO^3 = 3HgCl^2 + 2NO + 4H^2O + 3S$.
Hier könnten endlich noch kieselsäurehaltige Gangart, Schwerspath u. s. w. zurückbleiben, die nach 5, resp. 1 zu untersuchen wären.

Die Sulfide geben sich leicht durch ihr Aussehen, sowie ihr Verhalten in der Vorprüfung zu erkennen.

4. Cyanide.

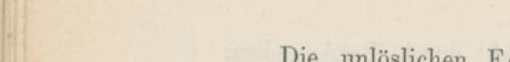
Man stellt zunächst fest, ob man es mit einem einfachen (eisenfreien) Cyanid oder mit eisenhaltigen Cyaniden (Ferro- oder Ferricyaniden) zu tun hat. Zu diesem Zweck prüft man, nachdem das Vorliegen einer Cyanverbindung durch die Rhodanreaktion (nach pag. 74e; vgl. auch pag. 109!) konstatiert ist, auf Eisen, entweder in der Phosphorsalzperle oder besser im Glührückstand auf der Kohle (nach Ausziehen mit konz. Salzsäure). Dann geht man, entsprechend dem Ausfalle dieser Prüfung, zur eigentlichen Aufschließung und weiteren Analyse über und weist eventuell neben vorhandenen Ferro- und Ferricyaniden die einfachen Cyanide schließlich nach VI. „Ermittelung der Säuren" nach.

Die in Wasser unlöslichen einfachen Cyanide lassen sich durch Kochen mit konz. Salzsäure in Chloride und Cyanwasserstoff zerlegen. — Cyansilber und Cyanquecksilber[1]), in dem das Cyan nach den gewöhnlichen Methoden nicht nachzuweisen ist, lassen sich durch ihr Verhalten beim Erhitzen, Zerfall in Metall und Cyan, leicht erkennen. Nimmt man das Erhitzen in einem engen Röhrchen vor, so kann das entweichende Cyangas angezündet werden; es brennt mit pfirsichroter Flamme. Das Gas ist auch am Geruch zu erkennen. — Zur Zerlegung des Cyanquecksilbers kann man auch in Wasser lösen und Schwefelwasserstoff einleiten; es fällt Quecksilbersulfid, und Blausäure geht in Lösung.

1) Vgl. übrigens Cyanwasserstoff f, Anmerkung (pag. 75)!

Die unlöslichen Ferro- und Ferricyanverbindungen werden durch Kochen mit kohlens. Natrium oder Natronlauge aufgeschlossen. Es entsteht einerseits Ferro-, resp. Ferricyannatrium, andrerseits Carbonat oder Oxyd:

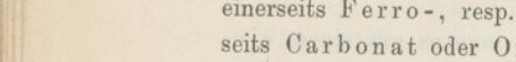
$$Pb^2FeC^6N^6 + 2Na^2CO^3 = Na^4FeC^6N^6 + 2PbCO^3$$



$$Cu^2FeC^6N^6 + 4NaOH = Na^4FeC^6N^6 + 2CuO + 3H^2O.$$

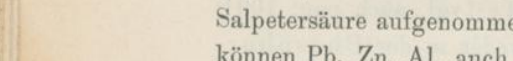
Die wäßrige Lösung wird abfiltriert und auf die Säure geprüft, die Carbonate oder Oxyde werden in verdünnter Salpetersäure aufgenommen. (Beim Aufschließen mit NaOH können Pb, Zn, Al, auch As, Sb und Sn in Lösung gehen. Man prüfe gegebenen Falles einen Teil der alkalischen Lösung durch Uebersättigen mit Schwefelwasserstoff auf Pb, Zn und Al; beim Ansäuren des von einem eventuell erhaltenen Niederschlage ablaufenden Filtrates oder der klar gebliebenen Lösung würden sich dann Sn, Sb und As als Sulfide abscheiden lassen.)

Bei Aufschließung der Ferricyanmetalle mittels NaOH erhält man Ferricyannatrium, wenn das entstehende Metalloxyd nicht weiter oxydierbar ist:



$$Cu^3(FeC^6N^6)^2 + 6NaOH = 2Na^3FeC^6N^6 + 3CuO + 3H^2O.$$

Kann dagegen das ausgeschiedene Oxyd höher oxydiert werden, so geschieht dies unter Reduktion des Ferricyannatriums zu Ferrocyannatrium:



$$Fe^3(FeC^6N^6)^2 + 8KOH = 2K^3FeC^6N^6 + 3Fe(OH)^2 + 2KOH$$
$$= 2K^4FeC^6N^6 + 2Fe(OH)^3 + Fe(OH^2).$$

Zum Nachweise der Säure schließt man deshalb womöglich mittelst Na^2CO^3 auf.

Soll in den Ferro- und Ferricyanverbindungen Alkali nachgewiesen werden, so zerlegt man durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in Sulfate, Kohlenoxyd und Ammoniumsulfat:

$$CuK^2FeC^6N^6 + 6H^2SO^4 + 6H^2O = FeSO^4 + CuSO^4 + K^2SO^4 + 6CO + 3(NH^4)^2SO^4.$$

5. Silicate.

Alle Silicate müssen zunächst auf das feinste pulverisiert werden (vgl. pag. 111).

a) Die in Wasser löslichen oder durch Säuren zerlegbaren Silicate werden am besten durch Kochen mit konz. Salzsäure aufgeschlossen. Es entstehen dabei neben Kieselsäure die betreffenden Chloride, z. B.

$$\overset{\shortparallel}{M}SiO^3 + 2HCl = H^2SiO^3 + \overset{\shortparallel}{M}Cl^2.$$

Man kocht so lange, bis völlige Zersetzung erfolgt ist, und bis man beim Umrühren mit einem Glasstabe kein Knirschen mehr bemerkt. Man dampft dann zur Ueberführung der löslichen Kieselsäure in unlösliche amorphe Kieselsäure auf dem Wasserbade zur Staubtrockne ab (vgl. pag. 66). Der Rückstand wird zunächst mit etwas konz. Salzsäure befeuchtet, um etwa durch Säureabspaltung entstandene basische Chloride (von Fe, Al, Mg u. s. w.) wieder in die neutralen Chloride überzuführen, d. h. löslich zu machen; schließlich zieht man die Chloride der Basen mit Wasser und verdünnter Salzsäure aus.

b) Die durch Säuren nicht zerlegbaren Silicate müssen entweder durch Schmelzen mit kohlens. Alkalien oder durch Behandlung mit Flußsäure aufgeschlossen werden. Um zu entscheiden, welche Methode anzuwenden sei, prüft man zunächst, ob das Silicat Alkalien enthält oder nicht. Man bringt zu dem Behufe am Platindraht eine Kleinigkeit des Pulvers, mit Salzsäure befeuchtet, in die nicht leuchtende Flamme eines Bunsenschen Brenners und beobachtet, ob die Flamme gefärbt erscheint. (Sicherer ist es, eine ganz geringe Menge der feingepulverten

Substanz mit wenigen Tropfen Flußsäure auf dem Deckel eines Platintiegels zu erwärmen und nach Zufügen von etwas konz. Schwefelsäure in der Flamme zu prüfen.) Sind keine Alkalien vorhanden, so läßt sich die Methode der Aufschließung mit kohlens. Alkali anwenden; sind dagegen Alkalien vorhanden, so muß, zur Prüfung auf dieselben, mit Flußsäure zerlegt werden.

c) Beabsichtigt man mit kohlens. Alkalien (am besten mit kohlens. Natrium-Kalium) aufzuschließen, so bringt man in den Platintiegel das innige Gemenge von 1 Teil fein zerriebener (gebeutelter) Substanz mit 6 Teilen kohlens. Natrium-Kalium und erhitzt über der Gebläselampe zum Schmelzen. Es setzt sich das Silicat mit dem Alkalicarbonat in Alkalisilicat und die betreffenden Carbonate (oder wenigstens in durch Säuren zersetzbare Silicate) um:

$$\overset{\|}{M}SiO^3 + NaKCO^3 = NaKSiO^3 + \overset{\|}{M}CO^3$$

$$\overset{\|}{M}Si^2O^5 + 2NaKCO^3 = 2NaKSiO^3 + \overset{\|}{M}CO^3 + CO^2$$

u. s. w. Zerlegt man nun die Schmelze mit Salzsäure, wie oben, so hinterbleibt Kieselsäure, und es gehen die Chloride der Metalle, neben NaCl und KCl, in Lösung.

d) Zur Zerlegung mittelst Flußsäure übergießt man im Platintiegel die fein zerriebene Substanz mit reiner (besonders alkalifreier, womöglich aus Platinapparaten frisch destillierter) Flußsäure, so daß beim Umrühren (mit einem Platindraht, nicht mit dem Glasstabe!) ein dünner Brei entsteht, und digeriert nun (unter dem Abzuge!) längere Zeit unter sehr gelindem Erwärmen, bis sich Alles löst. Die Silicate gehen in kieselflußsaure Salze über:

$$\overset{\|}{M}SiO^3 + 6HFl = \overset{\|}{M}SiFl^6 + 3H^2O$$

$$\overset{\|}{M}Si^2O^5 + 12HFl = \overset{\|}{M}SiFl^6 + H^2SiFl^6 + 5H^2O$$

u. s. w. — Wenn sich alles gelöst hat, setzt man konz.

Schwefelsäure zu und erhitzt, anfangs schwächer, schließlich stärker, zur Verjagung der überschüssigen Säure. Die Schwefelsäure führt die kieselflußsauren Salze in Sulfate über, während Kieselfluorwasserstoff entweicht:

$$\overset{\|}{M}SiFl^6 + H^2SO^4 = H^2SiFl^6 + \overset{\|}{M}SO^4.$$

Die zurückbleibenden Sulfate werden in Wasser und etwas Salzsäure gelöst.

Hat man Silicate, die Ba, Sr oder Ca enthalten, nach dieser Methode aufgeschlossen, so ist es, besonders bei beiden ersteren erforderlich, zum Schlusse noch das Ba-, Sr- oder Ca-Sulfat durch Schmelzen mit Alkalicarbonat aufzuschließen (s. pag. 114).

e) Häufig ist es, bei Gesteinsanalysen z. B., von Interesse zu erfahren, ob außer Silicaten, die durch Säuren nicht zerlegbar sind, nicht auch zerlegbare vorhanden sind, resp. eine Trennung derselben durchzuführen. Zu diesem Behufe behandelt man, nachdem man eventuell mechanisch (durch Auslesen der zerkleinerten Massen) das eigentliche Mineral von der Gangart möglichst geschieden, das fein gepulverte Mineral zunächst mit Salzsäure, verdampft, wie oben angegeben, zur Trockne und zieht nun die Chloride, die dem zerlegbaren Silicat entsprechen, aus. Dem Rückstande, der Kieselsäure und unzerlegtes Silicat enthalten kann, entzieht man erstere durch Kochen mit kohlens. Natrium und etwas Natronlauge, welche die aus dem zerlegbaren Silicate frei gemachte Kieselsäure aufnehmen und sie nach dem Zersetzen mit Salzsäure, Eindampfen und Ausziehen mit Wasser als leichtes weißes Pulver hinterlassen. Bleibt nach dem Auskochen mit Sodalösung wieder ein Rückstand, so ist dieser, das unzerlegbare Silicat, nach b, c und d weiter zu prüfen.

Alle Reaktion der 1-6 Gruppe sind Kationen reaktionen.

V. ERMITTELUNG DER BASEN AUF NASSEM WEGE.

Liegen feste Körper zur Untersuchung vor, so werden sie, wie angegeben, in Lösung gebracht.

Organische Substanzen wird man zur Prüfung auf die Basen am besten einäschern und aus der Asche die Basen mit Wasser oder Säuren aufnehmen. Die organischen Säuren etc. verhindern nämlich eine Reihe der zur Ermittelung der Basen dienenden Reaktionen. (Vgl. pag. 111!)

Zu untersuchende Lösungen prüft man stets auf ihre Reaktion gegen Lackmus und Curcuma, ob neutral, sauer oder alkalisch? — In sauren Lösungen kann eine ganze Reihe von Körpern sich finden, auf die man in neutralen Lösungen keine Rücksicht zu nehmen hat; so ist z. B. bei sauren Lösungen auf Phosphate und Oxalate in der dritten Gruppe zu prüfen, bei neutralen dagegen nicht. — Ueber die Kombinationen, die bei Prüfung alkalischer Lösungen eintreten können, vgl. 1. Gruppe.

FÄLLUNG DER EINZELNEN GRUPPEN.

Zur Trennung der Basen in Gruppen wenden wir nacheinander folgende Gruppenreagentien an:

1. *Chlorwasserstoff.*
2. *Schwefelwasserstoff.*
3. *Ammoniak.*
4. *Schwefelammonium.*
5. *Kohlensaures Ammonium.*

Durch jedes dieser Reagentien wird eine Reihe von

Basen, eine Gruppe gefällt. — Als sechste Gruppe folgen dann diejenigen Basen, welche durch die Gruppenreagentien nicht gefällt werden. (Vgl. Tab. II und die bei den Gruppen gegebenen Bemerkungen.)

Seltene Elemente sind bei diesem Gange nicht berücksichtigt.

Entsteht auf Zusatz eines Fällungsmittels ein Niederschlag, so filtriere man ihn ab und wasche sorfältig aus; zugleich überzeuge man sich aber durch Prüfung des Filtrates, ob die Fällung vollständig war, d. h. ob beim Verdünnen des Filtrates mit Wasser oder durch weiteren Zusatz des Fällungsmittels kein Niederschlag mehr entsteht.

Bezüglich des Filtrierens und Auswaschens der Niederschläge sei bemerkt, daß schon bei der qualitativen Analyse man sich größter Reinlichkeit und Sorgfalt zu befleißigen hat. Man sammle Niederschläge nur auf richtig geschnittenen, glatt am Trichter anliegenden Filtern, bediene sich beim Aufgießen des Glasstabes und wasche die Niederschläge stets völlig aus, ehe man zur Untersuchung derselben schreitet. Es ist dies nicht nur eine gute Vorübung für das Arbeiten bei quantitativen Bestimmungen, sondern auch für die Genauigkeit der qualitativen Analysen selbst unbedingt erforderlich.

Konzentrierte Lösungen verdünne man vor der Prüfung mit Wasser. Hiebei können Trübungen eintreten infolge der Bildung von basischen Salzen oder Oxychloriden, namentlich des Wismuts, Antimons und Quecksilbers. Man bringe sie durch Zusatz von etwas Salpetersäure oder Salzsäure wieder in Lösung.

ERSTE GRUPPE.

a) Neutrale oder saure Lösungen versetze man mit einigen Tropfen verdünnter Chlorwasserstoff-

Uebersicht der Gruppenfällungen. Tab.

I. Salzsäure-Fällung.	II. Schwefelwasserstoff-Fällung.	III. Ammoniak-Fällung.
Silberchlorür $AgCl$; weiß, käsig.	*Bleisulfid* PbS, schwarz.	*Eisenhydroxyd* $Fe(OH)^3$, rotbraun.
Quecksilberchlorür $HgCl$; weiß, fein.	*Quecksilbersulfid* HgS, schwarz.	*Chromhydroxyd* $Cr(OH)^3$, schmutzig-grün.
Bleichlorid $PbCl^2$; weiß, krystallinisch.	*Kupfersulfid* CuS, schwarz.	*Aluminiumhydroxyd* $Al(OH)^3$, weiß.
	Wismutsulfid Bi^2S^3, schwarzbraun.	*Phosphors. Eisenoxyd* $FePO^4$, weiß.
	Zinnsulfür SnS, schwarzbraun.	*Phosphors. Thonerde.* $AlPO^4$, weiß.
	Cadmiumsulfid CdS, gelb.	*Phosphors. und oxals. Calcium, Strontium, Baryum* $Ca^3(PO^4)^2$ u. s. f. CaC^2O^4 u. s. f. weiß.
	Arsentrisulfid As^2S^3, gelb, (bei Fällung aus Arsensäurelösung mit Schwefel gemengt).	*Phosphors. Magnesium-Ammonium* $Mg(NH^4)PO^4$, weiß.
	Zinnsulfid SnS^2, gelb.	(Ferner bei Gegenwart von Eisen: *Manganhydroxydul* $Mn(OH)^2$, weiß, rasch sich bräunend.)
	Antimontrisulfid Sb^2S^3, orangerot.	
	Antimonpentasulfid Sb^2S^5 (neben Sb^2S^3 und Schwefel), orangerot.	

II. Uebersicht der Gruppenfällungen.

IV. Schwefelammonium-Fällung.	V. Ammoniumcarbonat-Fällung.	VI. Rest.
Mangansulfür MnS, fleischfarben.	*Baryumcarbonat* $BaCO^3$, weiß.	*Mangesium-* } *Salze.*
Zinksulfid ZnS, weiß.	*Strontiumcarbonat* $SrCO^3$, weiß.	*Kalium-* } *Salze.*
Nickelsulfür NiS, schwarz.	*Calciumcarbonat* $CaCO^3$, weiß.	*Natrium-* } *Salze.*
Kobaltsulfür CoS, schwarz.		*Ammoniak.*

säure. Es werden gefällt:

Weiß, käsig: *Silber* als *Silberchlorür*, AgCl.

Weiß, fein: *Quecksilberoxydul* als *Quecksilberchlorür*, HgCl.

Weiß, krystallinisch: *Blei* als *Bleichlorid*, $PbCl^2$.

Letzteres fällt nur unvollständig, da es in Wasser etwas löslich ist; es muß deshalb stets auch in der zweiten Gruppe darauf geprüft werden. — Man fälle in der Kälte: es könnte sonst Chlorblei gelöst bleiben, da es in heißem Wasser leicht löslich ist; ferner könnten bei Gegenwart von Salpetersäure geringe Mengen von Quecksilberoxydulsalzen übersehen werden, indem bei gleichzeitiger Anwesenheit von HCl und HNO^3 Quecksilberchlorür in der Wärme in Quecksilberchlorid (löslich) übergeht. — Man beachte ferner, ob sich der Niederschlag in einem Ueberschusse des Fällungsmittels nicht wieder löst: Wismutlösungen geben beim Zusatz von verdünnter Salzsäure (bei Gegenwart von viel Wasser) weiße Niederschläge von Wismutoxychlorid, BiOCl, in mehr Salzsäure zu $BiCl^3$ löslich. Antimonverbindungen, besonders Brechweinstein, geben mit verdünnter Salzsäure Antimonoxychlorid, SbOCl, im Ueberschuß der Säure zu $SbCl^3$ löslich. Ebenso würde Weinstein, $KHC^4H^4O^6$, wenn er sich abgeschieden haben sollte, durch HCl wieder gelöst werden: $KHC^4H^4O^6 + HCl = C^4H^6O^6 + KCl$.

Ferner können in der ersten Gruppe ausfallen: Borsäure (krystallinisch), organische Säuren, Schwefel. (Schwefel wird sich abscheiden aus unterschwefligsauren Salzen und Polysulfiden:

$$Na^2S^2O^3 + 2HCl = 2NaCl + S + SO^2 + H^2O$$
$$(NH^4)^2S^3 + 2HCl = 2NH^4Cl + 2S + H^2S.$$

Im ersteren Falle wird gleichzeitig schweflige Säure entweichen, im letzteren Schwefelwasserstoff. Die Polysulfide reagieren übrigens immer alkalisch.)

Man achte ferner auf die beim Versetzen mit Salzsäure entweichenden Gase: über ihre Unterscheidung vgl. pag. 106 ff. und 112! Schweflige Säure verjage man durch Erwärmen, da sonst beim Einleiten von Schwefelwasserstoff Schwefelabscheidung erfolgen würde (neben Bildung von Pentathionsäure):

$$5SO^2 + 5H^2S = H^2S^5O^6 + 5S + 4H^2O.$$

Chlor, Untersalpetersäure etc. wären ebenfalls zu verjagen.

b) Alkalische Lösungen versetzt man mit Salzsäure zunächst bis zur sauren Reaktion und beobachtet nun, ob Niederschläge entstehen, sowie ob Gase entweichen. Aus alkalischen Lösungen können sich abscheiden:

1. Schwefel und Schwefelmetalle unter gleichzeitiger Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas. Die Sulfide sind die Sulfosäuren: As^2S^3, As^2S^5, Sb^2S^3, Sb^2S^5, SnS^2: man prüfe sie nach dem betreffenden Abschnitte der zweiten Gruppe. Unter Umständen können sich hier noch CuS, HgS und NiS finden. Das Filtrat prüfe man direkt nur auf die fünfte und sechste Gruppe.

2. Cyanide der schweren Metalle (die in Cyanalkalimetallen gelöst waren) unter Entwicklung von Cyanwasserstoff. Man füge zur Lösung, in der sich der Niederschlag befindet, konz. Salzsäure und erwärme. Die Cyanide werden dadurch in Chloride übergehen und sich eventuell wieder lösen; nur Chlorsilber wird ungelöst zurückbleiben. Die Lösung wird auf die folgenden Gruppen weiter geprüft; das Chlorsilber wäre auf seine Löslichkeit in Ammoniak zu prüfen.

3. Kieselsäure: gallertartig; durch die Phosphorsalzperle zu konstatieren. Man verdampfe die Lösung samt Niederschlag auf dem Wasserbade nach Zusatz von überschüssiger Salzsäure zur Trockne, um die Kieselsäure unlöslich zu machen. Den Rückstand ziehe man mit Salzsäure und Wasser aus (vgl. pag. 121) und prüfe die Flüssigkeit weiter. Sie kann wesentlich nur Alkalien enthalten.

4. Ferner könnten vorübergehend ausfallen Bleihydroxyd, Aluminiumhydroxyd, Chromhydroxyd, Zinkhydroxyd, die sich aber leicht beim Ansäuern in Chloride verwandeln werden.

ZWEITE GRUPPE.

In das saure Filtrat von dem Niederschlage der ersten Gruppe oder in die Flüssigkeit, in der Salzsäure keinen Niederschlag hervorgebracht hat, leitet man Schwefelwasserstoffgas, bis sie deutlich darnach riechen.

Es werden gefällt:

Schwarz:	*Blei* als *Bleisulfid:* PbS.
„	*Quecksilberoxyd* als *Quecksilbersulfid:* HgS.
„	*Kupfer* als *Kupfersulfid*, CuS.
Schwarzbraun:	*Wismut* als *Wismutsulfid*, Bi^2S^3.
Gelb:	*Cadmium* als *Cadmiumsulfid*, CdS.
„	*Arsenige Säure* als *Arsentrisulfid*, As^2S^3.
„	*Arsensäure* als *Arsentrisulfid*, As^2S^3 (mit Schwefel).
Orangerot:	*Antimonoxyd* als *Antimontrisulfid*, Sb^2S^3.
„	*Antimonsäure* als *Antimonpentasulfid*, Sb^2S^5 (neben Sb^2S^3 u. S).
Schwarzbraun:	*Zinnoxydul* als *Zinnsulfür*, SnS.
Gelb:	*Zinnoxyd* als *Zinnsulfid*, SnS^2.

Bringt H^2S keinen Niederschlag hervor, so überzeuge

man sich, ehe man zur dritten Gruppe übergeht, ob nicht bei stärkerer Verdünnung doch Niederschlag entsteht; es könnte durch Anwesenheit zu großer Säuremengen die Fällung verhindert worden sein.

Aus salzsäurehaltigen Lösungen fällt Blei bei unzureichendem Einleiten von H^2S zunächst rot als Sulfochlorid, Pb^2SCl^2, das dann bei weiterem Einleiten in schwarzes PbS übergeht. — In Quecksilberoxydlösungen entstehen analog zuerst weiße Niederschläge von Doppelsalzen, z. B. $Hg^3S^2Cl^2$, die bei weiterem Einleiten gelb, braun und schließlich schwarz werden durch Ueberführung in HgS. — Arsenige Säure wird direkt gefällt, Arsensäure erst allmählich, rascher jedoch beim Erwärmen. Vgl. pag. 53.

Beim Einleiten von H^2S kann ferner Schwefel (auf Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff zu prüfen!) sich abscheiden. Diese Abscheidung können verursachen:

1. Chlor, Brom, Jod, salpetrige Säure, Untersalpetersäure etc. infolge der Oxydation des Schwefelwasserstoffs zu Schwefel, z. B.

$$Cl^2 + H^2S = 2HCl + S$$
$$N^2O^3 + H^2S = 2NO + H^2O + S.$$

Auch stark salpetersäurehaltige, sowie Königswasserlösungen scheiden selbstverständlich Schwefel ab. — Man verjage durch Eindampfen die Hauptmasse der Säuren etc., verdünne mit Wasser und wiederhole das Einleiten von H^2S.

2. Schweflige Säure: (vgl. pag. 128).

3. Eisenoxydsalze infolge der Reduktion zu Eisenoxydulsalzen:

$$2FeCl^3 + H^2S = 2FeCl^2 + 2HCl + S.$$

Die Lösung wird hiebei entfärbt.

4. Chromsäure und chroms. Salze: Reduktion zu Chromoxydsalz:

$$2CrO^3 + 3H^2S + 6HCl = 2CrCl^3 + 6H^2O + 3S.$$

Die gelbe Farbe der Lösung geht in Grün über. Man zerstöre durch wiederholtes Einleiten unter erneuertem Salzsäurezusatz die Chromsäure völlig. Bei ungenügendem Säurezusatz entsteht ein Niederschlag, entweder Chromhydroxyd, grün:

$$2CrO^3 + 3H^2S = 2CrO^3H^3 + 3S,$$

oder chroms. Chromoxyd (Chromdioxyd), braun:

$$3CrO^3 + 3H^2S = Cr^3O^6 + 3S + 3H^2O.$$

5. Uebermangansäure und deren Salze: Reduktion zu Manganoxydulsalz:

$$Mn^2O^7 + 5H^2S + 4HCl = 2MnCl^2 + 5S + 7H^2O.$$

Die intensiv rote Lösung wird entfärbt. Verfahren wie bei 4. (Bei nicht genügendem Zusatz von HCl entstehen braune Niederschläge.)

DRITTE GRUPPE.

Aus dem Filtrate von der zweiten Gruppe oder der auch nach genügender Verdünnung nicht gefällten Lösung verjagt man durch Kochen den Schwefelwasserstoff, oxydiert dann durch Erwärmen mit Salpetersäure, versetzt mit Chlorammonium, dann mit Ammoniak in nicht zu großem Ueberschuß und erwärmt, bis eben kein Ammoniak mehr entweicht.

Es werden gefällt:

Rotbraun:	*Eisen* als *Eisenhydroxyd*, $Fe(OH)^3$.
Schmutziggrün:	*Chrom* als *Chromhydroxyd*, $Cr(OH)^3$.
Weiß:	*Aluminium* als *Aluminiumhydroxyd*, $Al(OH)^3$.
„	*Phosphors. Eisenoxyd*, $FePO^4$.
„	*Phosphors. Tonerde*, $AlPO^4$.

Weiß: *Phosphors. u. oxals. Calcium, Strontium, Baryum,* $Ca^3(PO^4)^2$ u. s. f. / CaC^2O^4 u. s. f.

„ *Phosphors. Magnesium-Ammonium,* $MgNH^4PO^4$.

Ferner wird bei Gegenwart von Eisen etwas Mangan als Hydroxydul (MnO^2H^2) gefällt.

Der Schwefelwasserstoff muß verjagt werden, damit nicht bei Zusatz von NH^3 Schwefelammonium entstehe, wodurch gleichzeitig die 4te Gruppe gefällt würde. — Durch die Salpetersäure werden Eisenoxydulsalze in Eisenoxydsalze übergeführt; die Oxydulsalze werden bei Gegenwart von NH^4Cl nicht oder nur unvollständig gefällt. Hat man nicht genug oxydiert, so erhält man bei Gegenwart von Eisen einen grünlichen Niederschlag, der an der Luft allmählich schwarz und schließlich rotbraun wird (durch Oxydation). — Aus Lösungen, die Kieselsäure enthalten, könnte diese als gallertartige Säure, H^2SiO^3, gefällt werden, ebenso aus kieselfluorwasserstoffs. Salzen (vgl. pag. 57). — Ferner könnte vielleicht bei Bildung von H^2SO^4 (durch Oxydation von H^2S) Baryum- oder Strontiumsulfat ausfallen. — Chlorammonium wird zugesetzt, um die Fällung von Mangan und Magnesium zu verhindern. (Vgl. pag. 30 u. 17.) Man nehme ziemlich viel, doch nicht gar zu viel, da sonst die Fällung der fünften Gruppe unnötig erschwert wird. — Es ist nötig nach Zusatz des Ammoniaks zu kochen, um die Fällung von Al und Cr vollständig zu machen (vgl. pag. 19 und 21). Es entweicht das überschüssige NH^3. Doch koche man nicht zu lange, da sonst (infolge des Zerfalls von NH^4Cl unter Entweichen von NH^3) saure Reaktion eintritt.

$MgOH_2 + 2NH_4Cl$
$2NH_4OH + MgCl_2$

VIERTE GRUPPE.

Zu dem wieder mit Ammoniak versetzten Filtrate der

Die Ionisation ist bei den Basen größer als bei den Säuren. Die Ionenzahl wird kleiner wenn $MgCl_2 + 2NH_4OH$ sich bildet. Das gestörte Gleichgewicht muß wieder hergestellt werden. Es dissoziieren solange Mg Ionen ab, bis das Gleichgewicht hergestellt ist u. alles Mg in Lösung gegangen ist.

dritten Gruppe oder der Chlorammonium und Ammoniak enthaltenden Flüssigkeit gebe man farbloses oder schwach gelbes Schwefelammonium.

Es werden niedergeschlagen:

Fleischfarben: *Mangan* als *Mangansulfür*, MnS.
Weiß: *Zink* als *Zinksulfid*, ZnS.
Schwarz: *Nickel* als *Nickelsulfür*, NiS.
„ *Kobalt* als *Kobaltsulfür*, CoS.

Schwefelnickel ist in überschüssigem, gelbem Schwefelammonium etwas löslich (mit brauner Farbe). Beim Kochen der Lösung, besonders nach Zusatz von etwas Essigsäure, scheidet sich das Schwefelnickel vollständig ab. — Durch Schwefelammonium könnte auch Eisen als Sulfür, FeS, gefällt werden, falls es durch organische Substanz in Lösung gehalten worden wäre.

FÜNFTE GRUPPE.

Aus dem Filtrate der 4ten Gruppe oder der Flüssigkeit, die durch $(NH^4)^2S$ nicht gefällt wurde, entfernt man durch Erwärmen das Schwefelammonium, filtriert vom ausgeschiedenen Schwefel ab, fügt zum Filtrate wieder Ammon, dann kohlens. Ammonium und kocht, so lange Kohlensäure entweicht.

Es fallen:

Weiß: *Baryum* als *kohlens. Baryum*, $BaCO^3$.
„ *Strontium* als *kohlens. Strontium*, $SrCO^3$.
„ *Calcium* als *kohlens. Calcium*, $CaCO^3$.

Bei Zusatz des käuflichen kohlens. Ammoniums entstehen in Wasser lösliche saure Carbonate, z. B. $Ca(CO^3H)^2$ (vgl. pag. 13), die beim Kochen unter Abspaltung von CO^2 und H^2O in die neutralen, unlöslichen Carbonate übergehen:

$$Ca(CO^3H)^2 = CaCO^3 + CO^2 + H^2O.$$

Es ist zu beachten, daß die Carbonate in viel Chlorammonium beim langen Kochen löslich sind:

$$CaCO^3 + 2NH^4Cl = CaCl^2 + 2NH^3 + CO^2 + H^2O.$$

SECHSTE GRUPPE.

Hier finden sich noch *Magnesium*, *Kalium* und *Natrium*. — Außerdem ist noch die ursprüngliche Substanz auf *Ammmoniak* zu prüfen.

(Ueber die Trennung vgl. bei Trennung der sechsten Gruppe. Es könnten hier sich finden: Ferro- und Ferricyanalkalien, Kobalticyanalkalien etc., aus denen Fe und Co durch die gewöhnlichen Reagentien nicht gefällt werden; ferner könnte noch Tonerde durch organische Substanzen in Lösung geblieben sein. Eventuell mit konzentrierter Schwefelsäure zu behandeln — vgl. pag. 120 — und dann nochmals zu trennen.

Die so erhaltenen Gruppenfällungen werden nun jede für sich weiter geprüft. — Niederschläge der 2ten und 4ten Gruppe untersuche man sofort, da sie sich an der Luft teilweise rasch oxydieren. — Niederschläge der 3ten Gruppe filtriere man rasch ab, um möglichst die infolge des Luftzutritts sonst erfolgende Mitfällung von Manganhydroxyd zu verhindern: vgl. pag. 30! Entsteht in der 3ten Gruppe kein Niederschlag, so gebe man rasch das Schwefelammonium zu, um diese Abscheidung von Manganhydroxyd zu verhindern.

Hat man in der zweiten Gruppe Arsen oder Zinn gefunden, so reserviere man einen Teil des Filtrats zur Prüfung auf Säuren und verwende nur den andern zur weiteren Untersuchung auf Basen.

Trennung der ersten Gruppe.

Der Niederschlag durch Salzsäure wird nach dem Auswaschen auf dem Filter mit heißem Wasser behandelt: etwa vorhandenes Chlorblei geht in Lösung und kann darin (nach dem Filtrieren) durch Schwefelsäure nachgewiesen werden (weißer Niederschlag von $PbSO^4$). — Auf dem Filter würden zurückbleiben Chlorsilber und Quecksilberchlorür, als in Wasser unlöslich. Man übergießt den etwaigen Rückstand (nach dem Auswaschen mit heißem Wasser) auf dem Filter mit Ammoniak: Quecksilberchlorür wird schwarz gefärbt (Bildung von Quecksilberamidochlorür, Dimercurammonchlorid, NHg^2H^2Cl), während Chlorsilber als komplexe Ammoniakverbindung (vgl. pag. 34) in Lösung geht. Man prüft das ammoniakalische Filtrat durch Zusatz von Salpetersäure (bis zur sauren Reaktion), ob Chlorsilber (weiß) gefällt wird.

Tabelle III. Trennung der ersten Gruppe.

Niederschlag, enthaltend: AgCl, HgCl, $PbCl^2$, mit heißem Wasser behandelt:

Lösung *$PbCl^2$*. Mit H^2SO^4: weißer Niederschlag.	Rückstand AgCl, HgCl. Mit Ammoniak:	
	Lösung *Ag*. Mit HNO^3: weißer, käsiger Niederschlag.	Rüchstand *Hg* als schwarzes NH^2Hg^2Cl.

(Will man neben Quecksilberchlorür geringe Mengen von Chlorsilber mit Sicherheit nachweisen, so erhitze man das trockene Gemenge der Chloride in einem Glühröhrchen: Quecksilberchlorür wird sich verflüchtigen, während Chlorsilber als hornartige, geschmol-

zene Masse zurückbleibt, die vor dem Lötrohr auf Kohle weiter zu prüfen ist.)

Trennung der zweiten Gruppe.

Die Sulfide der zweiten Gruppe besitzen, analog den entsprechenden Oxyden, teils basischen, teils sauren Charakter, werden sich also z. T. mit Schwefelammonium nicht umsetzen, z. T. sich zu Sulfosalzen lösen. Es sind

Unlöslich:	Löslich:
Bleisulfid.	*Arsentrisulfid.*
Quecksilbersulfid.	*Antimontrisulfid.*
Kupfersulfid.	*Antimonpentasulfid.*
Wismutsulfid.	*Zinnsulfür.*
Cadmiumsulfid.	*Zinnsulfid.*

Kupfersulfid ist in gelbem Schwefelammonium etwas löslich, dagegen unlöslich in Na^2S und K^2S; Quecksilbersulfid ist in Schwefelammonium unlöslich, dagegen etwas löslich in (alkalihaltigem) Schwefelnatrium und Schwefelkalium. Zinnsulfür ist in farblosem (Einfach-)Schwefelammonium unlöslich, dagegen leicht löslich in gelbem (Mehrfach-)Schwefelammonium. (Vgl. darüber, sowie über die entstehenden Sulfosalze die früheren Abschnitte.)

Um nun zunächst zu unterscheiden, ob Sulfide von beiden Arten oder nur von einer vorliegen, prüfe man einen kleinen Teil des Niederschlages auf sein Verhalten zu Schwefelammonium. Man übergieße in einem Reagenscylinder mit etwas Ammoniak und gelbem Schwefelammonium, erwärme gelinde, filtriere dann von einem etwa bleibenden Rückstande ab und prüfe das Filtrat durch Uebersättigen mit verdünnter Salzsäure, ob sich ein Sulfosalz in Lösung befindet, d. h. ob ein (gefärbter) Niederschlag von Sulfid entsteht.

Hat sich gar nichts gelöst, erfolgt also auf Zusatz von HCl nur weiße, milchige Abscheidung von Schwefel aus dem Ammoniumsupersulfid, so sind nur basische Sulfide vorhanden; man behandelt den Rest des Niederschlages direkt nach A.

Hat sich alles gelöst, so sind nur Sulfide der zweiten Abteilung vorhanden; man prüft den Rest direkt nach B.

Ist ein Teil ungelöst geblieben, der andere Teil dagegen gelöst worden, so trennt man den ganzen Rest des Niederschlags mit Schwefelammonium und prüft den unlöslichen Rückstand nach A, die Lösung dagegen nach B. Vgl. Tab. IV.

Tabelle IV. Trennung der zweiten Gruppe.

Niederschlag enthaltend:
PbS, HgS, CuS, Bi^2S^3, CdS und As^2S^3, Sb^2S^3, Sb^2S^5, SnS, SnS^2,
mit gelbem Schwefelammonium digeriert:

A. Rückstand: PbS, HgS, CuS, Bi^2S^3, CdS. Mit verd. HNO^3: Salpetersäure				*B.* Lösung: As^2S^5, Sb^2S^5, SnS^2 (als Sulfosalze); mit HCl zu fällen. a) Trennung mit Salzsäure:	
Rückstand: *HgS.* In Königswasser gelöst; mit $SnCl^2$: weißer Niederschlag von HgCl oder grauer Niederschlag von Hg.	Lösung: Pb, Bi, Cu, Cd (als Nitrate). Mit verd. H^2SO^4: Schwefelsäure			Rückstand: *As^2S^5*, gelb. Mit HNO^3 oxydieren; mit Mg-mischung: kryst. Niederschlag ($MgNH^4AsO^4$ $6H^2O$).	Lösung: $SbCl^3$, $SnCl^4$. *Sb:* mit Zn auf Platinblech schwarzer Fleck. *Sn:* mit Zn fällen, in HCl lösen; mit $HgCl^2$ weißer oder grauer Niederschlag (HgCl oder Hg).
	Niederschlag weiß: *Pb* (als $PbSO^4$).	Lösung: Bi, Cu, Cd als Nitrate. Zusatz von NH^3: Ammoniak		b) Trennung mit Ammoniumcarbonat:	
		Niederschlag weiß: *Bi* (als BiO^2H): in HCl gelöst, mit Wasser Abscheidung von BiOCl.	Lösung: Cu u. Cd: *Cu:* an der Blaufärbung zu erkennen. *Cd:* mit H^2S (eventuell nach Zusatz von KCN) gelber Niederschlag von CdS.	Lösung: As^2S^5. Oxydation mit HNO^3 etc. wie oben.	Rückstand: Sb^2S^5, SnS^2. Trennung nach dem Lösen in HCl wie oben.

Für Zusammenhang beim Kupfercyanürs fester als in Cadmiumcyanür Abstoß. Cd nachweisbar $KCu(CN)_2$

$Cu(NH_3)_4(NO_3)_2$

A. Weitere Trennung der basischen Sulfide.

Man übergießt das gut ausgewaschene Gemenge der Sulfide in einem Schälchen mit verdünnter Salpetersäure und kocht, bis keine Aenderung mehr erfolgt. Es gehen Blei, Wismut, Kupfer und Cadmium in Lösung, Quecksilbersulfid bleibt als schweres, schwarzes Pulver ungelöst. — Das Quecksilbersulfid wird nach dem Abfiltrieren und Auswaschen in Königswasser gelöst (als $HgCl^2$). Diese Lösung gibt, nach dem Verdunsten der überschüssigen Säure, mit Zinnchlorürlösung einen weißen oder grauen Niederschlag, HgCl oder Hg.

Hat sich alles gelöst, mit Ausnahme von leichtem, obenauf schwimmendem Schwefel, so war Quecksilber nicht vorhanden. Beim Quecksilbersulfid könnte sich weißes $PbSO^4$ finden, vgl. pag. 35, c und e, ebenso weißes $Hg^3S^2(NO^3)^2$, vgl. pag. 36.

Zur weiteren Trennung versetzt man die salpetersaure Lösung zunächst (nach etwaigem Abdampfen von überschüssiger Säure) mit verdünnter Schwefelsäure, Blei wird als weißes Sulfat, $PbSO^4$, gefällt. — Das Filtrat gibt auf Zusatz von Ammoniak einen weißen Niederschlag von Wismuthydroxyd: BiO-OH, im Ueberschuß unlöslich. Man löse ihn jedenfalls nach dem Abfiltrieren in verdünnter Salzsäure und prüfe, ob durch Zusatz von viel Wasser die Abscheidung von weißem Wismutoxychlorid erfolgt. Nur dann ist die Gegenwart von Wismut wirklich erwiesen. — Kupfer und Cadmium werden durch Ammoniak zunächst ebenfalls gefällt, lösen sich aber im Ueberschuß wieder auf. Ist die Lösung blau gefärbt, so ist Kupfer zugegen. Zur Prüfung auf Cadmium entfärbt man

dann mit Cyankaliumlösung, gibt einen Ueberschuß von KCN zu und leitet Schwefelwasserstoff ein; ein gelber Niederschlag (CdS) zeigt Cadmium an. Ist die ammoniakalische Lösung farblos, so prüfe man direkt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, ob gelbes Schwefelcadmium ausfällt.

(Bleisulfat ist in konz. HNO^3 (vgl. Schwefelsäure c), ebenso auch in Ammonsalzen löslich, könnte also bei Anwesenheit von zuviel Salpetersäure oder infolge mangelhafter Entfernung des Schwefelammoniums (vor dem Lösen in HNO^3) übersehen werden und dann die Prüfung auf die andern Körper beeinträchtigen. — An Stelle von Wismuthydroxyd könnten, bei mangelhafter Auswaschung des ursprünglichen H^2S-Niederschlages, Eisenhydroxyd, Aluminiumhydroxyd etc. ausfallen. Bei Kupfer könnte sich Nickel und Kobalt finden, bei Cadmium Zink. Ebenso könnte hier $Pb(OH)^2$ durch NH^3 gefällt werden, s. o.)

B. Weitere Trennung der sauren Sulfide.

Die Schwefelammoniumlösung enthält die Sulfosalze $(NH^4)^3AsS^4$, $(NH^4)^3SbS^4$, $(NH^4)^2SnS^3$ — vielleicht auch CuS (vgl. pag. 41) — und gibt auf Zusatz von HCl einen gelben oder orangeroten, flockigen Niederschlag von As^2S^5 Sb^2S^5, SnS^2. (CuS wäre eventuell durch Behandeln mit Salpetersäure zu lösen und mit Ammoniak nachzuweisen. Auch ursprünglich vorhandenes schwarzes SnS wird hier als gelbes SnS^2 ausfallen, vgl. pag. 47.) Die Trennung der drei Sulfide kann in zweierlei Weise erfolgen, mit HCl oder $(NH^4)^2CO^3$. Letztere Trennungsweise ist vorzuziehen, wenn auf Grund der Vorprüfung die Gegenwart hauptsächlich von Arsen zu vermuten.

1. Trennung mit Salzsäure. Man übergießt die durch Abpressen zwischen Papier möglichst getrock-

neten Sulfide mit konz. Salzsäure und erwärmt: Antimon und Zinn gehen als Chlorverbindungen in Lösung, während Arsensulfid und Schwefel ungelöst bleiben. (Auch Schwefelkupfer würde sich in HCl lösen; man prüfe in einigen Tropfen der Lösung mit Ammoniak, ob Blaufärbung der Lösung erfolgt.)

Von der salzsauren Lösung bringt man, zur Prüfung auf Antimon, zunächst einige Tropfen auf ein Platinblech und berührt letzteres in der Flüssigkeit mit etwas Zink. Es entsteht, falls Sb zugegen, ein schwarzer, am Platin haftender Fleck von Antimon. — Zur Prüfung auf Zinn, das in der Lösung als Zinnchlorid enthalten ist, versetzt man den Rest der salzsauren Lösung mit metallischem Zink; es fallen Zinn und Antimon als Metallschwamm aus. Nach Beendigung der Fällung gießt man die überstehende Chlorzinklösung ab und behandelt das zurückbleibende Metallpulver mit mäßig konzentrierter Salzsäure: diese nimmt nur das Zinn und zwar nun als Zinnchlorür auf, während Antimon ungelöst zurückbleibt. Die so erhaltene Lösung von Zinnchlorür gibt mit Quecksilberchloridlösung einen Niederschlag von weißem Quecksilberchlorür oder grauem Quecksilber; vgl. pag. 47.

Beim Lösen in Salzsäure bleibt Arsensulfid (neben Schwefel) zurück. Zum Nachweis des Arsens wird As^2S^5 in warmer konz. Salpetersäure gelöst; die Flüssigkeit, welche Arsensäure enthält, befreit man durch Abdampfen von der überschüssigen Salpetersäure und nimmt den Rückstand in Wasser auf. Die Lösung prüfe man, ob durch Salmiak, Ammoniak und schwefels. Magnesium krystallinisches Magnesiumammoniumarseniat, $MgNH^4AsO^4$.

$6H^2O$, gefällt wird. — Der Niederschlag ist stets krystallinisch; in sehr verdünnten Lösungen entsteht er erst nach einiger Zeit.

2. Trennung durch kohlens. Ammon. Wenn man viel As^2S^5 im Niederschlage vermutet, so digeriert man nach gutem Auswaschen mit einer konz. Lösung von kohlens. Ammon. Arsensulfid geht dabei in Lösung (vgl. pag. 50), während Sb^2S^5 und SnS^2 eventuell ungelöst zurückbleiben und (nach dem Auswaschen) in Salzsäure zu lösen und nach 1. zu trennen sind. — Die Lösung des Arsensulfides in kohlens. Ammon verdampfe man auf dem Wasserbade, oxydiere den Rückstand mit konz. Salpetersäure zu Arsensäure und weise diese wie oben nach.

(Bezüglich des Nachweises der verschiedenen Oxydationsstufen von As, Sb und Sn sind die betr. Abschnitte über die Reaktionen zu vergleichen. Auf H^3AsO^4 kann neben Phosphoräure selbstverständlich nur durch H^2S geprüft werden.)

Trennung der dritten Gruppe.

Es ist zunächst daran zu erinnern, daß auf Phosphate und Oxalate hier nur zu prüfen ist, wenn die ursprüngliche Substanz in Säuren gelöst wurde, oder wenn Lösungen mit saurer Reaktion zur Prüfung vorlagen.

Man löst den ausgewaschenen Niederschlag in der eben ausreichenden Menge verdünnter Salzsäure auf und fügt nach dem Erkalten Natronlauge im Ueberschusse zu. (Ob Natronlauge im Ueberschusse, d. h. als freies Natriumhydroxyd vorhanden, erkennt man daran, daß die damit befeuchteten Finger schlüpfrig werden; die Reaktion mit Curcuma- oder Lackmuspapier beweist selbstverständlich gar nichts, da Na^3AlO^3 und Na^3CrO^3

ebenfalls alkalisch reagieren.) Es lösen sich in der Natronlauge auf: Tonerde und ihr phosphorsaures Salz farblos, Chromoxyd grün; die übrigen Oxyde und Salze werden ebenso, wie durch NH^3, gefällt. Bei Gegenwart von Eisen geht auch Chrom in den Niederschlag. Vgl. Tab. V.

Tabelle V. Trennung der dritten Gruppe I.

Niederschlag enthaltend: Fe, Cr, Al, Mn als Hydroxyde,
Fe, Al, Ba, Sr, Ca. Mg als Phosphate,
Ba, Sr, Ca (u. Mg) als Oxalate
mit Natronlauge im Ueberschusse behandelt:

Lösung: Cr, Al, H^3PO^4. *Cr:* Lösung grün, gibt beim Kochen Fällung von Chromhydroxyd. *Al:* Lösung farblos (eventuell Cr durch Kochen zu fällen!): 2 Teile:		Niederschlag: *Alle übrigen:* auf H^3PO^4 u. $H^2C^2O^4$ zu prüfen und dann nach der folgenden Tabelle weiter zu trennen.
1) mit NH^4Cl: weißer Niederschlag von $Al(OH)^3$, resp. $AlPO^4$.	2) mit NO^3H und NH^4HMoO^4: gelber Niederschlag bei Anwesenheit von H^3PO^4.	

a) Die Natronlösung enthält, wenn sie smaragdgrün gefärbt, Chrom als Chromoxydnatron, Na^3CrO^3; dieses wird durch Kochen als Hydroxyd, $Cr(OH)^3$, gefällt. Die nun nach dem Filtrieren oder schon ursprünglich farblose Lösung kann Tonerde und Phosphorsäure enthalten. Man prüft einen Teil durch Zusatz von Chlorammonium auf Tonerde: es fällt weißes Hydroxyd $Al(OH)^3$ (bzw. Phosphat $AlPO^4$). Den andern Teil säuert man mit Salpetersäure an und prüft mit molybdäns. Ammonium auf Phosphorsäure. Ein namentlich bei gelindem Erwärmen entstehender gelber Niederschlag von $(NH^4)^3PO^4.(MoO^3)^{12}$ würde die Gegenwart derselben darlegen. (Vgl. pag. 61.)

$\times (NH_4)_2MoO_4$

Molybdänsäure = H_2MoO_4

$3(NH_4)_2MoO_4 + 2H_3PO_4 \rightarrow (NH_4)_3PO_4 + 3H_2MoO_4$

spaltet sich in das Anhydrid u. H_2O → $MoO_3 + H_2O$ es lagern sich in 14 Mol. ein = $2(NH_4)_3PO_4(MoO_3)_{14}$ nicht basisch löslich, nachweisen mit magnesiamixtur ($MgCl_2$, NH_4Cl, NH_4OH)

b) Der durch die Natronlauge entstandene Niederschlag ist gegebenen Falls (vgl. oben) zunächst auf Phosphorsäure und Oxalsäure zu prüfen. Wenn diese nicht zugegen sein können, so fahre man direkt nach IV, pag. 147 fort.

Man löse einen kleinen Teil des Niederschlages in verdünnter Salpetersäure und versetze ihn nach Zusatz von etwas konz. HNO^3 mit molybdäns. Ammonium. Bei Gegenwart von Phosphorsäure entsteht sofort oder wenigstens beim Stehen ein gelber Niederschlag von Ammoniummolybdophosphat. Einen zweiten kleinen Teil des Niederschlags koche man mit kohlensaurem Natrium. Es werden dadurch die Basen als Hydroxyde und Carbonate gefällt, während die Oxalsäure als Natriumsalz in Lösung geht, z. B.

$$CaC^2O^4 + Na^2CO^3 = CaCO^3 + Na^2C^2O^4.$$

Diese Lösung wird, nach dem Abfiltrieren, mit Essigsäure angesäuert, zur völligen Verjagung der CO^2 aufgekocht und dann mit Chlorcalcium auf Oxalsäure geprüft. Ist diese zugegen, so entsteht ein weißer Niederschlag von oxals. Calcium, CaC^2O^4.

Man untersucht nun den Rest des durch die Natronlauge entstandenen Niederschlages

nach I.: bei Gegenwart von H^3PO^4 und $H^2C^2O^4$;
nach II.: bei Gegenwart von H^3PO^4 und Abwesenheit von $H^2C^2O^4$;
nach III.: bei Abwesenheit von H^3PO^4 und Gegenwart von $H^2C^2O^4$;
nach IV.: bei Abwesenheit von H^3PO^4 und $H^2C^2O^4$.

Vgl. Tab. VI.

I. Bei Gegenwart von Phosphorsäure und Oxalsäure löst man den Rest des Niederschlags in

Tabelle VI. Trennung der dritten Gruppe II.

I. *Trennung bei Gegenwart von H^3PO^4 u. $H^2C^2O^4$.*
Man fällt H^3PO^4 mit Zinn, entfernt $H^2C^2O^4$ mit Na^2CO^3. Nun fällt man mit NH^3 und NH^4Cl:

Niederschlag wie unten auf *Cr*, *Fe* u. *Mn* zu prüfen.	Filtrat: mit $(NH^4)^2S$ versetzt:	
	Niederschlag: *MnS*, fleischfarbig. (Vgl. Gr. IV).	Filtrat: nach Gruppe V u. VI auf *Ba*, *Sr*, *Ba* u. *Mg* zu prüfen.

II. *Trennung bei Gegenwart von H^3PO^4 und Abwesenheit von $H^2C^2O^4$.*
Man entfernt H^3PO^4 mit Zinn und fällt das Filtrat mit NH^3

Niederschlag: wie unten auf *Cr*, *Fe* u. *Mn* zu prüfen.	Filtrat: mit $(NH^4)^2S$ zu prüfen:	
	Niederschlag: *MnS*. (Vgl. Gr. IV).	Filtrat: nach Gruppe V u. VI auf *Ba*, *Sr*, *Ca* u. *Mg* zu prüfen.

III. *Trennung bei Gegenwart von $H^2C^2O^4$ und Abwesenheit von H^3PO^4.*
Kochen mit Na^2CO^3; Rückstand in HNO^3 lösen, mit NH^3 (und NH^4Cl) fällen:

Niederschlag: wie unten auf *Cr*, *Fe* u. *Mn* zu prüfen.	Filtrat: nach Gr. V (u. VI) auf *Ba*, *Sr* u. *Ca* (u. *Mg* zu prüfen.

IV. *Trennung bei Abwesenheit von H^3PO^4 u. $H^2C^2O^4$*, resp. Trennung der nach ihrer Entfernung durch NH^3 und NH^4Cl erhaltenen Niederschläge.
Können enthalten: *Fe*, *Cr* u. *Mn*.
Man prüfe zunächst auf *Cr* durch Schmelzen mit Soda u. Salpeter und entferne dieses eventuell in gleicher Weise.
Fe u. *Mn* trennt man sodann mit essigs. Natrium:

Niederschlag: *Fe* als basisches Acetat.	Lösung: mit $(NH^4)^2S$ auf *Mn* zu prüfen.

konz. Salpetersäure und erhitzt die Lösung mit Zinnfolie im Ueberschuß. Durch das entstehende Zinnhydroxyd wird die Phosphorsäure als Zinn-Phosphat gefällt.

$$3Sn(OH)^4 + 4H^3PO^4 = Sn^3(PO^4)^4 + 12H^2O.$$

Man filtriert von dem ausgeschiedenen Gemenge von Zinnhydroxyd und Zinnphosphat zunächst

kalt, nach Verdünnen mit Wasser ab, damit das Eisennitrat gelöst bleibt, laugt dann den Rückstand mit heißem Wasser öfters aus, um die in konz. Salpetersäure schwer löslichen Nitrate ebenfalls in Lösung zu bringen[1]), und prüft zunächst mit molybdäns. Ammonium ob die Phosphorsäure ausgefällt ist. (Wäre noch H^3PO^4 zugegen, so würde man die Behandlung mit Zinnfolie zu wiederholen haben.) — Die phosphorsäurefreie Lösung versetzt man mit kohlensaurem Natrium im Ueberschuß und kocht: die Oxalsäure geht in Lösung während die Basen (als Hydroxyde und Carbonate) gefällt werden. Dieser Niederschlag wird dann in Salpetersäure gelöst und die Lösung mit Salmiak und Ammoniak gefällt. Es fallen nun (da H^3PO^4 und $H^2C^2O^4$ entfernt sind) nur Eisen, Chrom und Mangan als Hydroxyde aus; sie werden nach IV. weiter getrennt. Die von einem etwa entstehenden Niederschlage abfiltrierte Lösung[2]) ist nach Gruppe V und VI auf Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium zu prüfen[3]).

(Nach einem neueren Vorschlag von Werner Mecklenburg[4]) benutzt man zur Fällung der Phosphorsäure fertige Zinnsäure.

Die Darstellung geschieht nach folgender Vorschrift: 150 g granulierten Zinnes werden portionsweise

1) Um Eisen, das als basisches Nitrat im Rückstande geblieben sein könnte, sicher nicht zu übersehen, digeriere man den Rückstand schließlich (zur Lösung) mit überschüssigem Mehrfachschwefelammonium: Eisen bleibt dann als schwarzes FeS ungelöst und kann, wie üblich, erkannt werden.

2) War die Zinnfolie kupferhaltig, so wird das Filtrat blau erscheinen.

3) Man kann auch zu völliger Sicherheit vorher noch mit $(NH^4)^2S$ auf Mangan prüfen, ebenso bei II, III u. IV. Vgl. Tab. VI, I u. II!

4) Z. analyt. Ch. **52**,293 ff.

in ein äußerlich mit Eiswasser gekühltes Gemisch von 750 cc konz. Salpetersäure — (d = 1,4) — und 750 cc Wasser unter lebhaftem Umschütteln so langsam eingetragen, daß die Temperatur der Flüssigkeit nicht wesentlich über 0° steigt. Das gesamte Zinn löst sich dabei zu einer eigentümlich grau gefärbten, in der Durchsicht klaren kolloidalen Lösung auf, die, in etwa 10 l Wasser von Zimmertemperatur eingegossen, sämtliches Zinn als weißes Zinnhydroxyd ausscheidet. Den Niederschlag läßt man absitzen, wäscht ihn mehrmals durch Dekantation aus, filtriert ihn durch Leinwand und wäscht ihn schließlich auf dem Filter bis zu fast völligem Verschwinden der sauren Reaktion mit heißem Wasser aus. Nach dem Auswaschen läßt man den sich in Form einer Gallerte darstellenden Niederschlag abtropfen und hebt ihn dann für die Verwendung bei der Analyse in feuchtem Zustande auf; der SnO^2-gehalt der Gallerte beträgt im Durchschnitt etwa 10 %[1]).

Das Abscheiden der Phosphorsäure geschieht in folgender Weise: die von Chlorwasserstoffsäure möglichst freie Lösung der Phosphorsäure, die auf je 100 cc etwa 15 cc konz. Salpetersäure — d = 1,4 — enthalten soll, wird je nach der Menge der abzuscheidenden Phosphorsäure mit 1—2 Eßlöffeln des Zinndioxydhydrates versetzt[2]), bis zum Sieden erhitzt und eine Viertelstunde in lebhaftem Kochen erhält. Darnach wird die Suspension durch ein gewöhnliches Filter filtriert; das Filtrat ist bis auf die ersten Anteile, die meist leicht getrübt sind und deswegen zurückgegossen werden sollen, ganz blank; die Filter verstopfen sich nicht. Ein Teil des

1) Von C. F. Kahlbaum, Chem. Fabrik, Adlershof bei Berlin fertig zu beziehen.

2) Mit weniger SnO^2 kommt man zum Ziele, wenn man die phosphorsäurehaltige Lösung mehrmals mit kleineren Mengen des Zinnsäuregels behandelt.

Zinnsäuregels wird mit Ferrocyankalium auf Eisen geprüft. Ergibt die Prüfung des Filtrats mit Ammoniummolybdat, daß noch etwas Phosphorsäure in der Lösung enthalten ist, so wird der ganze Prozeß wiederholt. — Das von Phosphorsäure freie Filtrat wird zur Entfernung der überschüssigen Salpetersäure eingedampft. Der Rückstand wird, zur Enfernung etwa im Zinn enthaltenen und bei der Darstellung der Zinnsäure nicht vollkommen entfernten Kupfers oder Bleis, sowie der möglicherweise vorhandenen äußerst geringen Menge von Zinn, in schwach saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt; der etwa auftretende Niederschlag[1]) wird, eventuell nach Durchschütteln mit einer ganz kleinen Menge der Zinnsäuregallerte — zur Klärung — abfiltriert und dann weiter geprüft.

II. Wenn nur Phosphorsäure zugegen ist, entfernt man diese, wie bei I, mit HNO^3 und Sn, oder mit Zinnsäuregallerte, fällt im Filtrat mit NH^4Cl und NH^3 Eisen, Chrom und Mangan (nach IV. zu trennen!) und prüft das Filtrat dieses Niederschlages nach Gruppe V und VI auf Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium.

III. Ist keine Phosphorsäure, aber Oxalsäure zugegen, so kocht man den Rest des durch Natronlauge entstandenen Niederschlages direkt mit kohlensaurem Natrium aus, wobei Oxalsäure in Lösung geht. Man filtriert ab, wäscht gut aus, löst den Rückstand, die Basen enthaltend, in Salpetersäure, fällt mit Salmiak und Ammoniak Eisen, Chrom und Mangan (nach IV weiter zu trennen!), filtriert ab und prüft das Filtrat

1) Bei Anwendung von reinstem Zinn „Kahlbaum" kann für die gewöhnlichen Analysen die Fällung mit H^2S unterbleiben.

nach Gruppe V auf Baryum, Strontium und Calcium[1]).

IV. Die Niederschläge, welche Chrom, Eisen und Mangan enthalten können, prüft man zunächst auf Chrom. Man schmilzt zu diesem Behufe eine geringe Menge derselben auf dem Platinblech mit etwas Soda und Salpeter zusammen und zieht die Schmelze mit wenig heißem Wasser aus. Ist die Lösung gelb gefärbt (durch chroms. Kalium, K^2CrO^4), so ist Chrom zugegen. Ist dies der Fall, so schmilzt man den ganzen Rest des Niederschlages im Tiegel mit Soda und Salpeter und laugt nach dem Erkalten das chroms. Alkali mit Wasser aus. Der Rückstand würde Eisen und Mangan als Oxyde enthalten; er wird, wie folgt, weiter geprüft[2]).

Zur Trennung von Eisen und Mangan löst man den Rest des Niederschlages (wenn Cr nicht zugegen war) oder den (nach dem Auslaugen des chroms. Alkalis gebliebenen) Rückstand in möglichst wenig Salzsäure und versetzt mit essigs. Natrium, bis die gelbe Farbe der Flüssigkeit (von $FeCl^3$) in eine rote (von $Fe(C^2H^3O^2)^3$) übergegangen ist. Dann erhitzt man nach genügendem Verdünnen zum Sieden: es fällt das Eisen als basisch essigs. Eisenoxyd, $Fe(OH)^2(C^2H^3O^2)$, während das

1) Mangnesium könnte hier in Spuren sich gleichfalls finden; im Filtrate von Gruppe V nachzuweisen nach Gr. VI.

2) Ist Mangan vorhanden, bildet sich beim Schmelzen grünes mangansaures Kalium; zieht man die Schmelze mit Wasser aus, so entsteht daraus (neben unlöslichem braunem MnO^3H^2) rotes übermangans. Kalium:

$$3K^2MnO^4 + 3H^2O = MnO^3H^2 + 2KMnO^4 + 4KOH.$$

Sollte deshalb die entstehende Lösung rot gefärbt sein, so versetze man sie mit etwa dem gleichen Volum Alkohol und koche auf. Es wird die Uebermangansäure zu Manganhyperoxydhydrat reduziert und die gelbe Färbung des chroms. Alkalis tritt deutlich hervor.

Mangan in Lösung bleibt. Letzteres wird mit Schwefelammonium als fleischfarbenes Mangansulfür, MnS, gefällt.

Trennung der vierten Gruppe.

ERSTER GANG.

Man zieht den Niederschlag, nachdem man ihn mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gewaschen hat, auf dem Filter mit verdünnter, kalter Salzsäure aus. Schwefelmangan und Schwefelzink gehen als Manganchlorür und Zinkchlorid in Lösung. (Man filtriert ab und wäscht mit H^2S-haltigem Wasser nach.) Schwefelnickel und Schwefelkobalt bleiben auf dem Filter zurück.

Tabelle VII. Trennung der vierten Gruppe. I. Gang.

Niederschlag enthält MnS, ZnS, NiS, CoS.
Mit verdünnter Salzsäure:

Lösung. $ZnCl^2$, $MnCl^2$. Versetzen mit NaOH im Ueberschuß:		Rückstand. NiS, CoS. In Königswasser lösen und mit KNO^2 fällen (vgl. pag. 151):	
Lösung: *Zn* als Na^2ZnO^2. Mit H^2S: weißer Niederschlag.	Niederschlag: *Mn* als weißes MnO^2H^2, rasch sich bräunend.	Niederschlag: *Co*, als gelbes $K^3Co(NO^2)^6$.	Filtrat: mit Natronlauge auf *Ni* zu prüfen: eventuell apfelgrüner Niederschlag von NiO^2H^2.

Die Lösung erwärmt man bis zu vollständiger Verjagung des noch in ihr enthaltenen H^2S und versetzt mit Natronlauge im Ueberschuß. Mangan fällt als weißes, an der Luft rasch sich bräunendes Hydroxydul, $Mn(OH)^2$, während Zink sich zuerst als Hydroxyd niederschlägt, aber als Zinkoxydnatron, Na^2ZnO^2, wieder in Lösung geht. Es kann aus der abfiltrierten,

Zinkat

$Z\begin{pmatrix}OH\\OH\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}NaOH\\NaOH\end{pmatrix} - 3H_2O + Z(OH)$

alkalischen Lösung durch Schwefelwasserstoff als weißes Zinksulfid, ZnS, gefällt werden.

Das auf dem Filter zurückgebliebene, in Salzsäure unlösliche Gemenge von Schwefelnickel und Schwefelkobalt löst man in Königswasser unter Erwärmen auf. Man verjagt dann die Hauptmenge der überschüssigen Säure, versetzt tropfenweise mit Natronlauge (zur Neutralisation), bis eben ein bleibender Niederschlag von Hydroxyden entsteht, fügt Essigsäure im Ueberschuß und essigs. Natrium hinzu und versetzt schließlich mit einer konz. Lösung von salpetrigs. Kalium in nicht zu geringer Menge. Ist Kobalt zugegen, so entsteht direkt oder nach einigem Stehen ein gelber, kristallinischer Niederschlag von salpetrigs. Kobaltoxydkali, $K^3Co(NO^2)^6$. Man filtriert nach mehrstündigem Stehen ab und prüft das Filtrat mit Natronlauge, ob eine apfelgrüne Fällung von Nickelhydroxydul, $Ni(OH)^2$, entsteht. Man prüfe den Nickelniederschlag jedenfalls auf sein Verhalten in der Phosphorsalzperle. (Man kann auch hier Nickel und Kobalt mit Dimethylgloxim trennen (Gang II!): Man gebe zur Lösung von $NiCl^2$ und $CoCl^2$ Ammoniak und führe dann die Trennung durch, wie unten besprochen.)

ZWEITER GANG.

Da die Trennung des Schwefelammonniederschlages mit verdünnter Salzsäure (s. o.) gewisse Schwierigkeiten bietet, d. h. etwas Kobalt und Nickel in die Lösung gehen kann, sei hier eine zweite Methode der Trennung aufgenommen:

Tabelle VIII. Trennung der vierten Gruppe, II. Gang.

Niederschlag enthält MnS, ZnS, NiS, CoS.
Lösen in HCl und HNO^3; Fällen mit NaOH u. Br.:

Filtrat: *Zn* als Na^2ZnO^2. Mit H^2S: weißer Niederschlag.	Niederschlag: Mn, Co, Ni als MnO^3H^2, NiO^3H^3, CoO^3H^3. Lösen in HCl, Fällen mit NH^3 u. H^2O^2:
Filtrat: Co, Ni. Die ammoniakalische Lösung wird mit Dimethylglyoxim gefällt:	Niederschlag: *Mn* als braunes MnO^3H^2. Mit Soda und Salpeter schmelzen.
Niederschlag: *Ni* als scharlachrotes Dimethylglyoximsalz.	Filtrat: Mit HCl u. $KClO^3$ zu oxydieren, dann *Co* mit Rhodanammon u. Amylalkohol nachzuweisen (blaue Schicht!).

Der Niederschlag wird in einem Schälchen mit wenig starker Salzsäure gekocht und, wenn die von der Lösung des Schwefelmangans und Schwefelzinks herrührende Schwefelwasserstoffentwickelung aufgehört hat, unter Zusatz von etwas Salpetersäure, wobei Schwefelkobalt und Schwefelnickel vollständig in Lösung gehen, zur Syrupdicke verdampft. Der Rückstand wird mit Wasser (unter eventuellem Zusatz von etwas Salzsäure) aufgelöst und der nicht gelöste Schwefel abfiltriert. Das klare Filtrat versetzt man nun mit Natronlauge im Ueberschuß (prüfen, ob die mit der Lösung befeuchteten Finger schlüpfrig werden!), gibt ohne abzufiltrieren nicht zu wenig Bromwasser oder — wenn die Lösung schon ziemlich verdünnt ist — ein paar Tropfen Brom zu und erwärmt unter Umschütteln. Dann wird filtriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. (Sollte das Filtrat infolge Bildung von Permanganat rot gefärbt sein, so erwärmt man es nach Zusatz von etwas Alkohol: Reduktion zu MnO^3H^2). Im Niederschlage befinden sich Mangan, Nickel und Kobalt als MnO^3H^2,

NiO^3H^3 und CoO^3H^3, im Filtrate Zinkoxydnatron (Natriumzinkat).

Aus dem Filtrate kann durch Schwefelwasserstoff das Zink als weißes Zinksulfid (ZnS) gefällt werden.

Der Niederschlag (enthaltend Mangan, Nickel und Kobalt) wird in wenig konzentrierter Salzsäure (unter Chlorentwickelung) gelöst, die Lösung zur Entfernung der überschüssigen Salzsäure eingedampft, mit wenig Wasser in ein Kölbchen gespült und dann mit viel (!) Ammoniak (am besten unter Zusatz von etwas konzentriertem) versetzt. Von den so zunächst entstehenden Hydroxydulen von Mangan, Nickel und Kobalt, lösen sich die von Ni u. Co im überschüssigen Ammoniak wieder auf. Mangan-Hydroxydul fällt z. T. aus, z. T. bleibt es infolge der Gegenwart von Chlorammonium gelöst. Um es vollständig in den Niederschlag zu bringen, versetzt man jetzt mit 2—3 cc Wasserstoffsuperoxyd und erhitzt zum beginnenden Sieden. Es fällt das Mangan als braunes Hydroxyd aus (durch Schmelzen mit Soda und Salpeter zu prüfen!).

Um im Filtrate auf Nickel und Kobalt zu prüfen, gibt man zur ammoniakalischen Lösung alkoholische Dimethylglyoximlösung; es fällt Nickel als scharlachrotes Dimethylglyoximsalz aus. Dieser Niederschlag wird aufs Filter gebracht; das Filtrat prüft man analog, ob die Fällung vollständig war.

Das auf Kobalt zu prüfende Filtrat befreit man durch gelindes Erwärmen vom Alkokol, säuert mit Salzsäure an, gibt zur Zerstörung des Dimethylglyoxims etwas Kaliumchlorat zu, erwärmt und verjagt schließlich das Chlor. Die erhaltene Lösung nimmt bei Gegenwart von Kobalt meist deutlich blaue Farbe an. Nun ver-

dampft man zur Trockne, löst in wenig Wasser, fügt eine gesättigte Rhodanammoniumlösung zu und schüttelt mit etwas Amylalkohol. Die obenaufschwimmende Amylakoholschicht zeigt blaue Färbung. (Vgl. Kobalt, pag. 27, f u. g.)

Trennung der fünften Gruppe.

ERSTER GANG.

Die Carbonate werden zunächst in wenig Salzsäure aufgenommen, so daß eine möglichst konzentrierte, aber nur schwach saure Lösung der Chloride erhalten wird. Einen kleinen Teil dieser Flüssigkeit prüft man auf sein Verhalten zu Gipslösung ($CaSO^4$).

Tabelle IX. Trennung der fünften Gruppe, I. Gang.

Niederschlag kann enthalten $BaCO^3$, $SrCO^3$, $CaCO^3$.
Lösen in HCl; Zusatz von Gipslösung:

Es entsteht kein Niederschlag: *Abwesenheit* von *Ba* u. *Sr*. Nachweis des *Ca* mit $(NH^4)^2\ C^2O^4$ weißer Niederschlag von CaC^2O^4.	Es entsteht weiße Fällung: Verdampfen der Lösung und Trennen mit Alkohol.	
	Rückstand: $BaCl^2$, durch die Flammenfärbung (grün) zu erkennen.	Lösung $SrCl^2$, $CaCl^2$. Ueberführung in Nitrate und neue Trennung mit Alkohol:
	Rückstand: $Sr\ (NO^3)^2$. Färbt die Flamme carminrot.	Lösung: $Ca(NO^3)^2$. Prüfung mit $(NH^4)^2\ C^2O^4$: weißer Niederschlag CaC^2O^4.

a) Entsteht nach Zusatz derselben weder direkt, noch nach einiger Zeit ein Niederschlag, so sind Baryum und Strontium abwesend. Man versetzt dann den Rest der Lösung mit Ammoniak und oxals. Ammon, worauf bei Gegenwart von Calcium eine weiße Fällung von oxals. Calcium, CaC^2O^4, eintritt.

b) Bringt dagegen Gipslösung direkt weiße Fäl-

lung hervor, so ist wahrscheinlich Baryum zugegen; entsteht die Trübung erst nach einiger Zeit, so ist wahrscheinlich nur Strontium vorhanden. — In letzteren beiden Fällen verdampft man den Rest der Lösung auf dem Wasserbade zur völligen Trockne, trocknet den gepulverten Rückstand bei 130° und zieht dann mit starkem Alkohol aus (vgl. pag. 14). Es bleibt Baryumchlorid zurück, während $SrCl^2$ und $CaCl^2$ sich lösen. Man filtriert durch ein ungenäßtes Filter ab und prüft den Rückstand von $BaCl^2$, ob er die Flamme grün färbt. — Den abfiltrierten Alkohol verdunstet man und sieht zu, ob überhaupt etwas in Lösung gegangen ist. Die hier etwa zurückbleibenden Chloride führt man durch zweimaliges Abdampfen mit überschüssiger, konz. chlorfreier Salpetersäure in die Nitrate über:

$$SrCl^2 + 2HNO^3 = Sr(NO^3)^2 + 2HCl,$$

und behandelt diese, wie oben, wieder mit starkem Alkohol: Strontiumnitrat bleibt ungelöst zurück (auf die carminrote Färbung der Flamme zu prüfen), Calciumnitrat geht in Lösung. Die alkoholische Lösung desselben befreit man durch Erwärmen von Alkohol, fällt etwa noch vorhandene Spuren von Sr und Ba mit Schwefelsäure[1]), filtriert eventuell ab und prüft mit Ammoniak und oxals. Ammon auf Calcium.

ZWEITER GANG.

Man löse die Carbonate in wenig Essigsäure und prüfe zunächst einen kleinen Teil der Lösung mit Kaliumdichromat auf Baryum.

1) Es fällt dabei aus konzentrierten Lösungen auch das Calcium teilweise als Sulfat aus, doch bleibt immer ein der Löslichkeit des Calciumsulfats entsprechender Teil gelöst.

Tabelle X. Trennung der fünften Gruppe, II. Gang.

Niederschlag enthält $BaCO^3$, $SrCO^3$, $CaCO^3$.
Lösen in $C^2H^4O^2$, Prüfung eines Teils mit $K^2Cr^2O^7$:

Es entsteht ein gelber Niederschlag: *$BaCrO^4$*. (*Anwesenheit von Ba*). Man fälle im Reste das Ba mit $K^2Cr^2O^7$ und prüfe das Filtrat mit NH^3 u. $(NH^4)^2CO^3$:			Es entsteht kein Niederschlag: *Abwesenheit von Ba.* Man prüfe einen Teil der Lösung mit Gipslösung:	
Es entsteht kein Niederschlag: *Abwesenheit von Ca* u. *Sr*.	Es entsteht ein Niederschlag: man löst in $C^2H^4O^2$: den einen Teil prüft man mit Gipslösung auf *Sr*:		Es entsteht kein Niederschlag: *Abwesenheit von Sr.* Prüfung des Restes der Lösung auf *Ca* mittelst NH^3 und $(NH^4)^2C^2O^4$.	Es entsteht ein Niederschlag: *Anwesenheit von Sr.* Man fälle im Reste *Sr* mit H^2SO^4 und prüfe das Filtrat mit NH^3 u. $(NH^4)^2C^2O^4$ auf *Ca*.
	Ist *Sr* nicht vorhanden, so prüfe man den andern Teil mit NH^3 u. $(NH^4)^2C^2O^4$ auf *Ca*.	Entsteht Niederschlag, so fälle man im Reste *Sr* mit H^2SO^4 u. prüfe das Filtrat mit NH^3 u. $(NH^4)^2C^2O^4$ auf *Ca*.		

a) Entsteht ein gelber Niederschlag, so ist Baryum zugegen. — Man fälle dann aus dem Reste der essigs. Lösung das Baryum durch Kaliumdichromat, filtriere vom entstandenen Niederschlage ab und koche das Filtrat zur Fällung von Strontium und Calcium mit Ammon und kohlens. Ammonium. Entsteht kein Niederschlag, so sind Strontium und Calcium abwesend; entsteht ein Niederschlag, so sammle man diese Carbonate auf einem Filter, wasche sie gut aus und löse sie nun in wenig Essigsäure.

Die Lösung der Acetate teile man in 2 Teile und prüfe den einen mit Gipslösung auf Strontium. Entsteht weder direkt noch bei längerem Stehen ein Niederschlag, ist also Strontium abwesend, so neutralisiere man den andern Teil der Acetatlösung mit Ammoniak und prüfe durch Zusatz von oxals. Ammonium auf Calcium. — Entsteht mit Gipslösung ein Niederschlag (von $SrSO^4$), ist sonach Strontium vorhanden, so

fälle man aus dem zweiten Teile der Acetatlösung das Strontium durch Schwefelsäure, wobei man vor dem Abfiltrieren zweckmäßig einige Zeit stehen läßt, und prüfe dann das Filtrat mit oxals. Ammonium auf Calcium.

b) Entsteht durch chroms. Kalium kein Niederschlag, so ist Baryum abwesend: man prüfe dann den Rest der essigs. Lösung auf Strontium (mit $CaSO^4$) und auf Calcium (mit oxals. Ammon), wie oben auseinandergesetzt ist.

Trennung der sechsten Gruppe.

Da in der Lösung noch Spuren von Baryum und Calcium enthalten sein könnten, prüfe man auf ersteres mit einigen Tropfen Schwefelsäure, dann auf letzteres mit NH^3 und etwas oxals. Ammonium. Entstehen Niederschläge, so filtriere man ab.

Dann prüfe man zunächst einen Teil der (so von Ba und Ca befreiten) Lösung durch Zusatz von phosphors. Natrium auf Magnesium. Ist dieses vorhanden, so entsteht direkt oder wenigstens nach einiger Zeit ein krystallinischer Niederschlag von phosphors. Ammon-Magnesium, $MgNH^4PO^4 . 6H^2O$. — Ist Magnesia nicht vorhanden, so verfährt man mit dem Rest der Lösung nach I; ist sie zugegen, nach II. (Siehe Tabelle XI, S. 158).

saure Lösung bei alkalischer fällt Magnesia hydroxyd

I. Der Rest der magnesiafreien Lösung wird zur Trockne verdampft und in einem Porzellan- oder Platintiegel gelinde geglüht, so lange noch Ammonsalze entweichen. Bleibt kein Rückstand, so sind Kalium und Natrium nicht zugegen. Bleibt ein Rückstand, so wird er in möglichst wenig Wasser aufgenommen und die konzentrierte Lösung in 2 Teile geteilt.

Tabelle XI. Trennung der sechsten Gruppe.

A. Prüfung auf Mg, K, Na. Man prüft einen Teil mit Na^2HPO^4 auf Mg:		*B. Prüfung auf NH^3* In der ursprünglichen Substanz oder Lösung mit Natronlauge nachzuweisen, vgl. pag. 159.
Entsteht Niederschlag von $Mg(NH^4)PO^4$, so ist *Mg* im Reste nach dem Verjagen der Ammonsalze mit $Ba(OH)^2$ zu fällen, das Filtrat (nach Entfernung des Ba durch $(NH^4)^2CO^3$) einzudampfen und zu glühen.	Entsteht kein Niederschlag, so verdampft man den Rest und verjagt durch Glühen die Ammonsalze.	
Bleibt kein Rückstand, so sind *K* u. *Na abwesend*; bleibt ein Rückstand, so ist er mit Weinsäure auf *Kalium*, mit Kaliumantimoniat auf *Natrium* zu prüfen.		

Den einen Teil prüft man nach Zusatz von essigs. Natrium mit Weinsäurelösung auf Kalium. Ist dieses zugegen, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag von saurem weins. Kalium, $KHC^4H^4O^6$, direkt oder wenigstens nach einiger Zeit.

Den zweiten Teil versetzt man zur Prüfung auf Natrium mit einer klaren, frisch bereiteten Lösung von saurem pyroantimons. Kalium, $K^2H^2Sb^2O^7$. Natriumsalze geben damit direkt oder beim Stehen einen krystallinischen Niederschlag von saurem pyroantimons. Natrium, $Na^2H^2Sb^2O^7$. (Die auf Natrium zu prüfende Lösung darf nicht sauer reagieren, sonst fällt flockige Antimonsäure. Man neutralisiere gegebenen Falls mit etwas Ammoniak.)

Zur Prüfung geringer Rückstände auf Kalium- und Natriumverbindungen kann auch das Verhalten derselben in der nicht leuchtenden Flamme benutzt werden Na erteilt gelbe, K violette Färbung. Die Na-flamme verdeckt die K-flamme; zur Erkennung der K-flamme benutze man ein blaues Glas oder ein Indigoprisma. (Vgl. pag. 11 und 12.)

II. Ist in der Lösung Magnesia vorhanden, so muß diese zunächst entfernt werden. Man verdampft den Rest zur Trockne, verjagt, wie oben, die Ammonsalze und nimmt den Rückstand in Wasser und etwas Salzsäure auf. (Die Ammonsalze würden die Fällung der Magnesia beeinträchtigen, vgl. pag. 17; der Rückstand löst sich in Wasser nicht mehr vollständig, weil die Magnesiasalze beim Glühen zum Teil basisch werden.) Die Lösung wird in der Siedhitze mit Barytwasser gefällt. Es fällt Magnesiumhydroxyd, $Mg(OH)^2$:

$$MgCl + Ba(OH)^2 = Mg(OH)^2 + BaCl^2.$$

(Außerdem wird eventuell vorhandene H^2SO^4 etc. gefällt.)

Das Magnesiumhydroxyd wird abfiltriert, das Filtrat mit kohlens. Ammon von Baryum befreit und die von kohlens. Baryum abfiltrierte Lösung, wie bei I angegeben, auf K und Na geprüft.

Zur Prüfung auf Ammonsalze gibt man zur ursprünglichen Substanz oder Lösung Natronlauge und erwärmt. Es entweicht gegebenen Falls Ammoniakgas, am Geruch und am Verhalten zu feuchtem Curcumapapier (Bräunung), sowie zu einem mit Essigsäure befeuchteten Glasstabe zu erkennen. Es bilden sich in letzterem Falle in der Nähe des Glasstabes Nebel von essigs. Ammon.

VI. PRÜFUNG AUF SÄUREN.

Der Prüfung auf Säuren hat außer der Vorprüfung (vgl. pag. 89 ff. und 106 ff.) immer die Prüfung auf die Basen vorauszugehen. Je nach den vorhandenen Basen, wie auch nach den Resultaten der Vorprüfung wird die Zahl der überhaupt in Frage kommenden Säuren größer oder kleiner sein. In Lösungen z. B., die Silber enthalten, wird man nicht auf Chlorwasserstoff prüfen; ist Baryum in einer Lösung, so wird Schwefelsäure jedenfalls fehlen etc. — In neutralen Flüssigkeiten werden bei Gegenwart schwerer Metalle nur sehr wenige Säuren zu berücksichtigen sein, da die Salze der schweren Metalle in Wasser zum großen Teile unlöslich sind. Reagieren die Lösungen sauer, so ist natürlich auch auf alle diejenigen Säuren Rücksicht zu nehmen, die mit den vorhandenen Basen säurelösliche Salze bilden. (Die Löslichkeitsverhältnisse sind bei den Säuren besprochen.)

Sind schwere Metalle vorhanden, so müssen sie häufig entfernt werden, ehe man zur Prüfung auf Säuren schreiten kann. — Wenn möglich, geschieht dies durch Zusatz von kohlens. Natrium im Ueberschuß, wodurch die Metalle als Carbonate oder Oxyde gefällt werden. Die abfiltrierte Lösung neutralisiert man nun wieder, und zwar den einen größeren Teil mit HNO^3, den kleineren (zur Prüfung auf HNO^3) mit Essigsäure. Es ist gut, dabei kurz aufzukochen, um die Kohlensäure voll-

ständig auszutreiben[1]), und nach dem Erkalten mit Ammoniak fast zu neutralisieren; zweckmäßig läßt man ganz schwach sauer. — Zinnoxyd und Arsen entfernt man durch Schwefelwasserstoff; dabei kann durch Oxydation des H^2S Schwefelsäure entstehen. Auf H^2SO^4, resp. HCl prüfe man in diesem Falle direkt die ursprüngliche Flüssigkeit.

Bei Prüfung alkalisch reagierender Lösungen neutralisiere man mit Salpetersäure, resp. Essigsäure. Entsteht dabei ein Niederschlag, so übersättige man mit der Säure, filtriere den Niederschlag ab und neutralisiere nun das Filtrat mit einem Alkali. (Vgl. übrigens auch pag. 129.)

Salze, die in Wasser unlöslich sind, behandle man zur Prüfung auf Säuren direkt mit kohlensaurem Natrium, ohne sie vorher zu lösen. Beim Kochen geht die Säure als Natriumsalz in Lösung, während die Base als Oxyd oder Carbonat zurückbleibt. Die Lösung der Natriumsalze wird dann, wie oben, neutralisiert.

Bezüglich des Nachweises der Säuren bei Aufschließungen ergibt sich das Nötige aus dem im betreffenden Abschnitte (bei „Lösung") Gesagten.

Man prüft zunächst in neutraler Lösung das Verhalten zu den drei Gruppenreagentien: $BaCl^2$, $Pb(C^2H^3O^2)^2$ und $AgNO^3$.

Welche Säuren[2]) mit denselben Niederschläge geben,

1) Würde Kohlensäure gelöst bleiben, so könnten mit den drei Gruppenreagentien Niederschläge von Carbonaten entstehen: mit $BaCl^2$ könnte eventuell auch, da sich zuerst lösliches Bicarbonat bilden würde, erst beim Kochen Fällung eintreten.

2) Es sind dabei die vier Gruppen (vgl. pag. 56 ff.) deut-

Tabelle XII. Verhalten der Säuren

Niederschlag bei Anwesenheit von		$BaCl^2$
Gr. I.	*Schwefelsäure:*	weiß (in HCl unlöslich) . . .
	Kieselfluorwasserstoff: .	weiß (in HCl unlöslich) . . .
Gr. II.	*Schweflige Säure:* . . .	weiß (in HCl löslich; Entwicklung von SO^2)
	Unterschweflige Säure: .	weiß (in viel H^2O löslich; löslich in HCl: SO^2 u. S.)
	Phosphorsäure:	weiß (in HCl löslich) . . . .
	Borsäure:	weiß (nur aus konz. Lösung; in HCl löslich)
	Fluorwasserstoff: . . .	weiß (in HCl löslich) . . . .
	Kohlensäure:	weiß (in HCl löslich; Aufbrausen)
	Kieselsäure:	weiß (in HCl löslich) . . . .
	Arsenige Säure: . . .	weiß (in HCl löslich) . . . .
	Arsensäure:	weiß (in HCl löslich) . . . .
	Chromsäure:	gelb (in HCl löslich) . . . .
	Oxalsäure:	weiß (in HCl löslich) . . . .
	Weinsäure:	weiß (in HCl löslich) . . . .
	Citronensäure:	weiß (in HCl löslich) . . . .
Gr.III.	*Chlorwasserstoff:* . . .	. . . . . — . . . . .
	Bromwasserstoff: . . .	. . . . . — . . . . .
	Jodwasserstoff:	. . . . . — . . . . .
	Cyanwasserstoff: . . .	. . . . . — . . . . .
	Ferrocyanwasserstoff: .	. . . . . — . . . . .
	Ferricyanwasserstoff: .	. . . . . — . . . . .
	Schwefelwasserstoff: . .	. . . . . — . . . . .
	Salpetrige Säure: . . .	. . . . . — . . . . .
	Unterchlorige Säure: .	. . . . . — . . . . .
Gr.IV.	*Salpetersäure:*	. . . . . — . . . . .
	Chlorsäure:	. . . . . — . . . . .
	Essigsäure:	. . . . . — . . . . .

conc. H_2SO_4 ×
+ Ferrosulfat
(Säuremischung)

zu den Gruppenreagentien.

$Pb(C^2H^3O^2)^2$	$AgNO^3$
weiß (in HNO^3 unlöslich) . .	. . . . . — . . . . .
. . . . . —	. . . . . — . . . . .
weiß (löslich in HNO^3) . . .	weiß (löslich in HNO^3; beim Kochen grau werdend)
weiß (löslich in HNO^3; Abscheidung von S)	weiß (lösl. in HNO^3; schwärzt sich rasch)
weiß (löslich in HNO^3) . . .	gelb (löslich in HNO^3) . . .
weiß (im Ueberschusse des Fällungsmittels, sowie in HNO^3 löslich)	weiß (aus konz. Lösung; lösl. in HNO^3; mit H^2O Zersetzung)
weiß (löslich in HNO^3) . . .	. . . . . — . . . . .
weiß (löslich in HNO^3; Aufbrausen)	weiß (lösl. in HNO^3; b. Kochen gelblich bis braun)
weiß (löslich in HNO^3) . . .	gelb (löslich in HNO^3) . . .
weiß (löslich in HNO^3) . . .	gelb (löslich in HNO^3) . . .
weiß (löslich in HNO^3) . . .	rotbraun (löslich in HNO^3) .
gelb (löslich in HNO^3) . . .	purpurrot (löslich in HNO^3)
weiß (löslich in HNO^3) . . .	weiß (löslich in HNO^3) . . .
weiß (löslich in HNO^3) . . .	weiß (löslich in HNO^3; beim Kochen Abscheidung von Ag)
weiß (löslich in HNO^3) . . .	weiß (löslich in HNO^3) . . .
weiß (krystall., in heißem H^2O löslich)	weiß (käsig, in HNO^3 unlöslich)
weiß (in Wasser schwer löslich)	gelblichweiß (in HNO^3 unlöslich)
gelb (krystall., in heißem H^2O löslich)	gelb (in HNO^3 unlöslich) . .
weiß (in H^2O unlöslich, in HNO^3 löslich)	weiß (käsig, in HNO^3 unlöslich)
weiß (in HNO^3 unlöslich) . .	weiß (in HNO^3 unlöslich) . .
. . . . . —	gelb (in HNO^3 unlöslich) . .
schwarz (in HNO^3 beim Erwärmen löslich)	schwarz (in HNO^3 beim Erwärmen löslich)
gelbe Färbung	weiß (in viel H^2O löslich) . .
weiß (wird braun: PbO^2) . .	weiß (= AgCl) . . . . .
. . . . . —	. . . . . — . . . . .
. . . . . —	. . . . . — . . . . .
. . . . . —	. . . . . — . . . . .

sowie das Verhalten der Niederschläge ist aus Tabelle XII Seite 162 und 163 ersichtlich.

Aus der Farbe der Niederschläge, aus dem Verhalten zu den Lösungsmitteln etc. lassen sich jetzt schon in der Regel ziemlich sichere Schlüsse bezüglich der vorhandenen Säuren ziehen, wenn man gleichzeitig berücksichtigt, welche überhaupt zugegen sein können. Würde z. B. ein Niederschlag mit $AgNO^3$ in HNO^3 löslich sein, so wären ClH, HBr etc. ohne weiteres ausgeschlossen. Wäre der $BaCl^2$-Niederschlag in Säuren unlöslich, so wäre H^2SO^4 (oder H^2SiFl^6) zugegen u. s. w.

Die Gegenwart aller dieser Säuren wäre aber noch weiter zu konstatieren, wie folgt:

Schwefelsäure: Vorprüfung: Schwefelfleck. — Der mit $Pb(C^2H^3O^2)^2$ entstehende Niederschlag von $PbSO^4$ ist auf seine Löslichkeit in weins. Ammon zu prüfen. — Man prüfe nie eine Lösung auf Schwefelsäure, die mit Schwefelwasserstoff behandelt wurde; H^2SO^4 läßt sich auch bei Gegenwart der Basen in sauren Lösungen nachweisen.

Kieselfluorwasserstoff: Außer der Nichtfällbarkeit durch $Pb(C^2H^3O^2)^2$ noch durch das Verhalten zu Kalisalzen und zu Ammoniak zu konstatieren (vgl. pag. 57).

Schweflige Säure: Vorprüfung: Schwefelfleck. Schon bei der Prüfung auf Basen beim Ansäuern am Geruch zu erkennen. Charakteristisch ist auch das Verhalten des Silbersalzes, sowie das Verhalten von SO^2 zu jodsaurem Kalium. Bezüglich des Nachweises neben unterschwefliger Säure vgl. pag. 59.

Unterschweflige Säure: Vorprüfung: Schwefelfleck.

---

lich zu unterscheiden; Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure gehören in dieser Hinsicht zur zweiten, Essigsäure zur vierten Gruppe.

Beim Ansäuern der Salze: SO^2 und Schwefelabscheidung. Silbersalz schwärzt sich rasch. — Unterschwefligsaure Alkalien werden erst bei genügendem Silberzusatz gefällt, da das Silbersalz in unterschwefligs. Alkali löslich ist.

Zur Prüfung auf Schwefelsäure etc. zerstört man durch HCl die unterschweflige Säure, filtriert nach gelindem Erwärmen ab und prüft das Filtrat.

Phosphorsäure: Charakteristisch ist noch das Verhalten zu Magnesiamischung und zu molybdäns. Ammonium. (Arsensäure muß vorher sorgfältig durch H^2S entfernt sein! Ueber das Verhalten der Kieselsäure zu molybdäns. Ammonium vgl. pag. 66.)

Borsäure: Durch das Verhalten zu Curcumapapier und die grüne Färbung der Weingeistflamme zu erkennen. (Andere Substanzen, welche ebenfalls die Flamme grün färben, müssen selbstverständlich fern gehalten werden.)

Fluorwasserstoff: Aezt Glas (vgl. pag. 64).

Kohlensäure: Die beim Ansäuern unter Aufbrausen entweichende geruchlose Kohlensäure ist auf ihr Verhalten zu Baryt- oder Kalkwasser zu prüfen.

Kieselsäure: Durch das Verhalten in der Phosphorsalzperle nachzuweisen.

Arsenige Säure: *Arsensäure:* *Chromsäure:*	Sind schon in der Vorprüfung und bei den Basen aufzufinden. Bezüglich des Nachweises von As^2O^3 neben As^2O^5 und umgekehrt vgl. pag. 52 und 54.

Oxalsäure: *Weinsäure*: *Citronensäure*: Durch das Verhalten der Kalksalze charakterisiert und auch eventuell neben einander nachzuweisen. Weinsäure ist durch das saure Kaliumsalz (pag. 85) charakterisiert. Bezüglich des Verhaltens von Weinsäure und Citronensäure zu ammoniakalischer Silberlösung vgl. pag. 86 u. 87!

Chlorwasserstoff. Bromwasserstoff. Jodwasserstoff. Cyanwasserstoff. Unterscheiden sich durch das Verhalten der Silbersalze zu Ammoniak: AgCl ist in verdünntem NH^3 leicht löslich, ebenso AgCN; AgBr ist in konz. NH^3 löslich; AgJ ist in Ammoniak unlöslich[1]).

Löst sich daher der in HNO^3 unlösliche Silberniederschlag in NH^3 auf, so ist JH abwesend, dagegen können HCl, HCN und HBr zugegen sein. Man prüfe dann auf HCN mittelst der auf Bildung von Berlinerblau beruhenden Reaktion (vgl. pag. 74), auf BrH mit Schwefelkohlenstoff und Chlorwasser (vgl. pag. 71). Ist nun weder HBr, noch HCN zugegen, so zeigt die Löslichkeit des Niederschlags in NH^3 die Gegenwart von HCl an. — Ist HBr oder HCN zugegen, so ist auf HCl durch Destillation mit $K^2Cr^2O^7$ und H^2SO^4 zu prüfen (vgl. pag. 70). — Ist HCN zugegen, so fälle man mit $AgNO^3$; den Niederschlag koche man mit einem Gemisch gleicher Raumteile Schwefelsäure und Wasser: AgCN löst sich nach $2AgCN + 2H^2SO^4 + 2H^2O = Ag^2SO^4 + 2CO + (NH^4)^2SO^4$; AgCl bleibt ungelöst.

Chromyl chlorid CrO_2Cl_2

1) Bei Gegenwart von Ferro- und Ferricyanwasserstoff glüht man die Silberfällung im Porzellantiegel, wodurch die Silbersalze dieser beiden Säuren und des Cyanwasserstoffs zerfallen, kocht mit Natronlauge oder schmilzt mit Na^2CO^3 den Rückstand und prüft das Filtrat, resp. den wässerigen Auszug auf HCl, HBr und HJ.

Löst sich der Niederschlag in NH^3 nicht oder nicht vollständig, so konstatiere man zuerst die Gegenwart oder Abwesenheit von HJ durch Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff (vgl. pag. 72). Tritt Violettfärbung ein, so füge man tropfenweise Chlorwasser hinzu, bis entweder Entfärbung eintritt (Abwesenheit von HBr) oder die bisher durch die Jodfärbung verdeckte gelbe Farbe der Lösung von Brom in CS^2 zum Vorschein kommt. (Vgl. pag. 71.) — Die Prüfung auf HCN ist wie oben vorzunehmen. — Ebenso gilt für den Nachweis von HCl das oben Gesagte, wenn neben HJ noch HBr oder HCN zugegen. Sind diese abwesend, so kann HCl neben HJ durch die Löslichkeit des Silberniederschlages in NH^3 nachgewiesen werden.

Es ist noch zu erinnern, daß Chlor-, Brom-, Jod- und Cyansilber in unterschwefligs. Alkalien löslich sind; man entferne deshalb bei Gegenwart von unterschwefligs. Salzen die unterschweflige Säure mit HNO^3. Ueber die Erkennung von Quecksilbercyanid, in dem $AgNO^3$ keinen Niederschlag hervorbringt, vgl. pag. 115, resp. 75.

Eine Methode zum Nachweise von Bromwasserstoff, selbst in Spuren, gibt Icilio Guareschi. Er benutzt hiezu das von Schiff zum Nachweise von Aldehyden empfohlene Reagens, eine durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung[1]).

Zum Nachweise von Bromid in Alkalichlorid oder

1) 0,5 g reinstes Diamantfuchsin werden in ½ l destilliertem Wasser unter schwachem Erwärmen gelöst, die Lösung filtriert und mit einer Lösung von 3,9 g schwefliger Säure (SO^2) in ½ l Wasser gemischt; der Gehalt der Lösung an schwefliger Säure ist jodometrisch festzuhalten. — Oder man löst einerseits 1 g Diamantfuchsin in 800 cc Wasser, andrerseits 10 g Natriumbisulfit in 100 cc Wasser, mischt beideLösungen, versetzt mit 15 g 25proz. Salzsäure und verdünnt auf 1 Liter.

-jodid löst man 0,1 g—0,2 g des Salzes in einem Kölbchen oder Becherglase in etwas Wasser, versetzt die Lösung mit 4—5 cc 15- oder 25proz. Chromsäurelösung und hängt in den darüber befindlichen Luftraum einen mit dem Reagens befeuchteten Filtrierpapierstreifen[1]). Nach einiger Zeit färbt sich das Filtrierpapier blauviolett, die Farbe geht allmählich in purpurrot über. Erneuert man nach etwa 10 Minuten das Reagenspapier, so erhält man wieder die Violettfärbung. — Bezüglich des Weiteren ist Zeitschr. für analytische Chemie **52**, 451 zu vergleichen.

Ferrocyanwasserstoff: } In der Vorprüfung Eisenperle
Ferricyanwasserstoff: } und Cyangeruch (oder NH^3).

Durch das Verhalten zu Eisensalzen nachzuweisen und zu unterscheiden.

Der Nachweis von HJ, HBr und HCl wäre mittelst Chlorwassers, resp. durch Destillation mit $K^2Cr^2O^7$ und H^2SO^4 zu führen. Der Nachweis von Salzsäure kann durch Behandeln des Silberniederschlags mit H^2SO^4 geführt werden, vgl. vorige Seite (AgCN) u. pag. 120. — Soll neben Ferro- und Ferricyanwasserstoff auf Cyanwasserstoff geprüft werden, so säure man die zu prüfende Lösung mit Salzsäure an, füge dann sofort Calciumcarbonat zu, bis keine Kohlensäure mehr entweicht, und prüfe nun mittelst der Rhodanreaktion auf die Blausäure (vgl. pag. 74, e). Salzsäure setzt sowohl Cyanwasserstoff als Ferro- und Ferricyanwasserstoff in Freiheit, aber nur letztere beide zerlegen Carbonate; erstere wird also freie Säure bleiben.

Kleine Bromidmengen lassen sich in Kaliumferro- und Ferricyanid mit dem Aldehydreagens (vgl. pap. 167) unter Verwendung von 50proz. Chromsäure leicht nachweisen. Vgl. Z. anal. Ch. **53**, 490.

1) Das Filtrierpapier soll stärkefrei sein.

Schwefelwasserstoff: Die Sulfide geben sich schon in der Vorprüfung zu erkennen. — Bei Zerlegung mit HNO^3 oder Königswasser erfolgt Schwefelabscheidung; Salzsäure allein bewirkt Entwicklung von Schwefelwasserstoff, wenn sie überhaupt einwirkt. — Ueber das Verhalten zu Nitroprussidnatrium vgl. pag. 78.

Salpetrige Säure: Beim Ansäuern der Salze Entwicklung von roten Dämpfen. — Reaktion mit Eisenvitriol und Schwefelsäure. — Die Salze geben mit Jodkalium (oder Jodcadmium) und Stärkekleister auf Zusatz von H^2SO^4 Blaufärbung (vgl. pag. 79). — Soll neben HNO^2 auf Salpetersäure geprüft werden, so ist die salpetrige Säure durch genügend langes Kochen mit Salmiaklösung zu zerstören:

$$KNO^2 + NH^4Cl = KCl + N^2 + 2H^2O.$$

Unterchlorige Säure: Mit Salzsäure: Chlorentwicklung. Ferner charakteristisch das Verhalten zu Blei- und Mangansalzen.

Salpetersäure: Reaktion mit Nitron, ferner mit Eisenvitriol und Schwefelsäure. — Mit Jodkalium (oder Jodcadmium) und Stärkekleister geben die salpetersauren Salze erst auf Zusatz von Zink die Blaufärbung. (Vgl. bei salpetriger Säure.)

Soll neben HJ und HBr auf Salpetersäure geprüft werden, so sind diese vorher durch schwefels. Silber oder essigs. Blei zu entfernen. Pb wieder entfernen durch H_2SO_4

Chlorsäure: Verhalten zu Salzsäure und konzentrierter Schwefelsäure (vgl. pag. 82). Die chlors. Salze geben beim Glühen Chloride.

Essigsäure: Charakterisiert durch das Verhalten zu Eisenchlorid und durch die Bildung von Essigäther beim Erhitzen mit konz. H^2SO^4 und Alkohol.

ANHANG.

VERHALTEN DER VERBINDUNGEN SELTENER ELEMENTE.

Das Verhalten der Verbindungen seltener Elemente bei der Vorprüfung und zu den Gruppenreagentien sei als Anhang erwähnt. Ueber die Trennung derselben von den übrigen Elementen und unter sich soll hier selbstverständlich nicht weiter abgehandelt werden, doch mögen am Schlusse als Uebungsbeispiele einige leichter zugängliche Mineralien in dieser Hinsicht besprochen werden. (NB. Bezüglich der seltenen Erden wurden die alten Bezeichnungen beibehalten!)

I. VERHALTEN BEI DER VORPRÜFUNG.

a) Bei der Prüfung im Glühröhrchen färben sich: *Titansäure* gelblichweiß bis bräunlich; *Niobsäure* gelb; *Tantalsäure* schwach gelblich. Es liefern *Selen*, wie auch *Selenide* ein schwarzrotes Sublimat: eine Probe im offenen, schiefliegenden Rohre erhitzt, gibt den Geruch nach faulem Rettig. Auch *Tellur* sublimiert: es verbrennt im offenen Rohr unter Verbreitung dicker, weißer Nebel.

b) Bei der Prüfung auf Kohle liefern:

Metallkörner,

geschmolzen: *Gold*, gelb, duktil: ohne Beschlag.
Thallium, weiß, duktil: Beschlag gelb.
Indium, weiß, duktil: Beschlag weiß.

Beschlag, ohne Korn, weiß: *Tellur.*

Metallmassen, unschmelzbar: *Wolfram*, *Molybdän*; *Platin*, *Palladium* etc.

Weiße Massen: *Titansäure*, durch Kobaltsolution: gelblich grün.

Niobsäure, durch Kobaltsolution: schmutziggrün.

Tantalsäure, durch Kobaltsolution: fleischrot.

Beryllerde, durch Kobaltsolution: grau.

Hepar: *Selenverbindungen* / *Tellurverbindungen* } färbt Silber schwarz: mit Salzsäure: Selen- und Tellurwasserstoff.

c) Bunsen'sche Reaktionen.

Metallbeschlag:

Selen: kirschrot mit ziegelrotem Anflug; beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure schmutziggrüne Lösung.

Tellur: schwarz mit braunem Anflug; beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure carminrote Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser schwarz gefällt wird.

Thallium: schwarz mit braunem Anflug.

Indium: schwarz mit braunem Anflug.

(Die Selen- und Tellurbeschläge sind in verdünnter Salpetersäure kaum löslich, Thalliumbeschlag ist schwer, Indiumbeschlag momentan löslich.)

Oxydbeschlag:

Selen: weiß: mit $SnCl^2$ ziegelrot von ausgeschiedenem Selen; die rote Farbe wird durch NaOH dunkler; mit $AgNO^3$ weiße, wenig sichtbare Färbung, durch Anblasen mit NH^3 verschwindend.

Tellur: weiß; mit $SnCl^2$ schwarz von ausgeschiedenem Tellur; mit $AgNO^3$ nach dem Anblasen mit NH^3 gelblich weiß.

Thallium: farblos; durch $SnCl^2$ für sich und mit NaOH keine Veränderung; durch $AgNO^3$ und NH^3 ebenfalls keine Reaktion.

Indium: gelblichweiß, kaum sichtbar; mit $SnCl^2$ und $AgNO^3$ keine Reaktion.

Jodidbeschlag:

Selen: braun, enthält etwas reduziertes Selen und kann daher durch NH^3 nicht zum Verschwinden gebracht werden.

Tellur: schwarzbraun mit braunem Anflug; durch Anhauchen vorübergehend verschwindend; durch Anblasen mit NH^3 leicht bleibend verschwindend und beim gelinden Erwärmen nicht, über Salzsäure dagegen wieder zum Vorschein kommend; durch $SnCl^2$ geschwärzt.

Thallium: citronengelb; nicht verhauchbar, nicht mit NH^3 zu verblasen oder zu lösen.

Indium: gelblich, fast weiß, mit und ohne NH^3, wenn er nur schwach ist, nicht sichtbar.

Sulfidbeschlag:

Selen: gelb bis orangerot, in Wasser unlöslich, in $(NH^4)^2S$ löslich. Enthält Selen und gibt deshalb nicht sehr reine Reaktionen.

Tellur: schwarzbraun bis schwarz; durch Anhauchen nicht verschwindend; durch Anblasen mit $(NH^4)^2S$ löslich, beim Erwärmen oder Trockenblasen wieder erscheinend.

Thallium: (aus dem Oxydbeschlag erzeugt) schwarz mit blaugrauem Anflug, nicht löslich in flüssigem $(NH^4)^2S$.

Indium: gelblich, fast weiß, wenig sichtbar, mit $(NH^4)^2S$ unverändert.

d) Bei Prüfung in der Phosphorsalzperle ist gefärbt die

	Oxydationsperle	Reduktionsperle	
bei *Uran:*	in der Hitze gelb, in der Kälte gelbgrün	grün	
Cer:	in der Hitze rotgelb, beim Erkalten heller bis farblos werdend	farblos	
Didym:	farblos	amethystrot, ins Violette spielend	Bei Gegenwart v. Eisen blutrot
Titan:	farblos	violett	
Niob:	farblos	blau oder violett	
Wolfram:	farblos	blau	
Molybdän:	farblos	schwarz	
Vanadin:	farblos	grün.	

Gold und *Platin* lösen sich in der Phosphorsalzperle nicht.

e) Prüfung der Flammenfärbung.

Die nicht leuchtende Flamme wird gefärbt durch

Lithium: carminrot.

Rubidium: } violett.
Caesium: }

Indium: blau violett.

Selen: kornblumenblau.

Tellur: blau, grün gesäumt.

Thallium: intensiv grün.

Molybdansäure: zeisiggrün.

Rubidium, Caesium, Lithium, Thallium, Indium, Gallium werden am besten durch den Spektralapparat nachgewiesen. — *Erbium* und *Didym* liefern Absorptionsspectra.

II. VERHALTEN ZU DEN GRUPPENREAGENTIEN.

ERSTE GRUPPE.

Es werden gefällt *Thallium:* als weißes käsiges *Thal-*

liumchlorür, TlCl, in Wasser schwer löslich; aus alkalischen Lösungen auch *Molybdansäure*: weiß, in überschüssiger Säure löslich; *Wolframsäure:* weiß, in überschüssiger Säure unlöslich, beim Kochen gelb werdend; *Tantalsäure*: weiß, zur opalisierenden Flüssigkeit löslich.

ZWEITE GRUPPE.

Es fallen *Palladium:* als schwarzes Sulfür, PdS
Osmium: als braunschwarzes Sulfid
Rhodium: als braunes Sesquisulfid, Rh^2S^3
Ruthenium: als braun. Sesquisulfid, Ru^2S^3
(die Flüssigkeit färbt sich erst lasurblau)
} in Schwefelamm. unlösl.

Gold: als schwarzbraunes Sulfür oder Sulfid (Au^2S) (Au^2S^3)
Platin: als schwarzbraunes Sulfid, PtS^2
Iridium: als braunes Sesquisulfid, Ir^2S^3
Molybdän: als braunes Sulfid, MoS^3
(wenig H^2S färbt die Lösung blau)
Selen: als Sulfid, gelb, b. Erwärmen rotgelb
Tellur: als braunes Sulfid, TeS^2.
} in Schwefelammonium löslich.

Blaue Färbung kann eintreten auch bei Gegenwart von *Wolfram-* und *Vanadinverbindungen*.

DRITTE GRUPPE.

Es werden gefällt:

in kohlensaurem Ammonium löslich.
Uran: als gelbes Ammoniumuranat, $(NH^4)^2Ur^2O^7$?
Indium: als weißes Hydroxyd, $In(OH)^3$, in KOH lösl.
Beryllium: als weiß. Hydroxyd, $Be(OH)^2$, „ „ „
Zirkonium: als weiß. Hydroxyd, $Zr(OH)^4$, i. KOH unlösl.
Thorium: als weiß. Hydroxyd, $Th(OH)^4$, „ „ „
Yttrium: als weiß. Hydroxyd, $Y(OH)^2$, „ „ „

Cer
Lathan
Didym
} als basische Salze.

Titan: als weißes Titansäurehydrat, $Ti(OH)^4$.

Tantal: als weißes Säure-Hydrat oder saures Ammonsalz.

Niob: als weißes Säure-Hydrat oder saures Ammonsalz.

VIERTE GRUPPE.

Hier fällt: *Thallium* als schwarzes Sulfür, Tl^2S.

Versetzt man, nachdem der Niederschlag der vierten Gruppe abfiltriert wurde, das Filtrat mit Salzsäure, so werden gefällt:

Wolfram: als braunes Sulfid, WoS^3,

Vanadin: als braunes Sulfid, und eventuell noch vorhandenes

Molybdän: als braunes Sulfid, MoS^3.

SECHSTE GRUPPE.

Hier können sich finden: *Lithium*, *Caesium* und *Rubidium*. (Durch das Verhalten bei Prüfung im Spektralapparat zu erkennen.)

III. ÜBUNGSBEISPIELE.

1. Wolfram.

Außer dem Verhalten in der Phosphorsalzperle daran zu erkennen, daß das Pulver beim Kochen mit Salzsäure sich gelb färbt.

Man digeriere das fein gepulverte Mineral mit konz. Salzsäure, indem man von Zeit zu Zeit einige Tropfen konz. Salpetersäure zufügt, bis der ungelöste Teil rein gelb erscheint und sich nicht weiter verändert. Die Wolframsäure bleibt als gelbes Pulver ungelöst; die Basen gehen in die Chloride über. Man verdunste zur

Trockne, ziehe mit Wasser und etwas Salzsäure aus und prüfe die Lösung auf Basen.

Der Rückstand enthält die Wolframsäure, ferner öfters Kieselsäure und Niobsäure. Man bringe die Wolframsäure mit Ammon als Ammonsalz in Lösung; die zurückgebliebene, in Ammon unlösliche (und sorgfältig mit NH^3 von WO^3 befreite) Kieselsäure prüfe man in der Phosphorsalzperle auf Niobsäure.

Die ammoniakalische Lösung, wolframs. Ammon enthaltend, zeige folgendes Verhalten: Salzsäure fällt weiße Wolframsäure, der Niederschlag wird beim Kochen gelb. — Zink und überschüssige Salzsäure bewirken blaue, dann braune Färbung der gefällten Wolframsäure (Bildung von sauerstoffärmeren Oxyden). — Zinnchlorür gibt gelben Niederschlag; fügt man Salzsäure zu und erwärmt, so färbt er sich blau. — Fügt man zur Lösung des wolframs. Ammons Schwefelammonium, so entsteht zunächst kein Niederschlag; fügt man nun aber zur Lösung des so gebildeten Sulfosalzes, $(NH^4)^2WS^4$, Salzsäure, so fällt braunes Sulfid, WS^3. Die überstehende Flüssigkeit ist dann meist blau gefärbt.

2. Molybdänglanz.

Liefert die Molybdanperlen; färbt die Flamme zeisiggrün; gibt Hepar.

Löst sich in Königswasser zur grünlichen Flüssigkeit. Leitet man (nach dem Verjagen der überschüssigen Säure) in die Lösung Schwefelwasserstoff, so fällt, indem zuerst Blaufärbung eintritt, allmählich braunschwarzes Schwefelmolybdän, MoS^3. Es löst sich dieses Sulfid in Schwefelammonium auf, als $(NH^4)^2MoS^4$;

aus dieser Lösung wird es durch Salzsäure wieder als MoS^3 gefällt.

Die vom Schwefelwasserstoffniederschlage abfiltrierte Flüssigkeit enthält oft noch Molybdän gelöst; man versetze deshalb vor der Prüfung auf die fünfte Gruppe die nun $(NH^4)^2MoS^4$ haltende Lösung mit Salzsäure: es wird dann auch der Rest des Molybdäns als Molybdänsulfid gefällt.

Das in der zweiten Gruppe durch Salzsäure aus der Schwefelammonlösung wieder ausgefällte Molybdänsulfid erhitze man in einem offenen, schiefliegenden Tiegelchen gelinde; es oxydiert sieh MoS^3 zu Molybdänsäure und schwefliger Säure. Nach dem Entweichen der SO^2 löse man den gelben Rückstand in Ammon und prüfe diese Lösung von molybdäns. Ammon folgendermaßen: ein Teilchen versetze man zur Prüfung auf Kupfer mit einigen Tropfen Schwefelammonium; mit dem Rest der Lösung mache man die Molybdänreaktionen durch. Ebenso behandle man das nach der vierten Gruppe ausfallende Schwefelmolybdän.

Salzsäure fällt weiße Molybdänsäure, im Ueberschusse der Säure löslich. — Zink, rascher noch Zinnchlorür färbt die salzsaure Lösung (unter Reduktion) blau, grün und schließlich braun. — Setzt man zur ammoniakalischen Lösung Rhodankalium, dann etwas Salzsäure und Zink, so entsteht (infolge von Reduktion, unter Bildung von Rhodaniden der Oxyde) carminrote Färbung. — Versetzt man die Lösung mit konz. Salpetersäure und etwas phospors. Natrium, so entsteht der gelbe Niederschlag von Ammoniummolybdophosphat.

3. Gelbbleierz.

Auf der Kohle Bleikorn; in der Phosphor-

salzperle Molybdänreaktion.

Löslich in Salzsäure unter Hinterlassung von kristallinischem Chlorblei. Die salzsaure Lösung gibt in der zweiten Gruppe Niederschlag von Molybdänsulfid, in Schwefelammon löslich und dadurch von PbS zu trennen; nach dem Fällen der vierten Gruppe versetzt man eventuell die rotbraune Lösung mit Salzsäure, es fällt dann der Rest von MoS^3 aus.

Die weitere Prüfung des Molybdänsulfids wie bei Molybdänglanz.

4. Uranpecherz.

In der Phosphorsalzperle leicht zu erkennen; in Salpetersäure (unter Hinterlassung von Kieselsäure und unlöslichen Oxyden, vgl. pag. 117) löslich.

Die salpetersaure Lösung gibt bei der nun folgenden Prüfung mit den Gruppenreagentien in der dritten Gruppe einen Uran-haltigen Niederschlag; dieses wird hier als gelbes Ammoniumuranat gefällt. Zur Trennung des Urans digeriere man den Niederschlag der dritten Gruppe bei mäßiger Wärme mit einer konzentrierten Lösung von kohlens. Ammon: es geht Uran als kohlens. Uranyl-Ammon, UrO^2CO^3. $2(NH^4)^2CO^3$, mit gelber Farbe in Lösung; die übrigen Oxyde bleiben ungelöst und werden nach dem gewöhnlichen Gange weiter nachgewiesen.

Einen Teil der gelben Lösung von kohlens. Uranyl-Ammon versetzt man — zur Nachweisung des Urans — mit Essigsäure bis zur sauren Reaktion und dann mit Ferrocyankalium: es entsteht ein rotbrauner Niederschlag von Uranylferrocyanür. — Konzentriert man vorsichtig den Rest der Lösung des Doppelsalzes, so

kristallisiert dieses beim Erkalten in gelben, glänzenden Kristallen aus; diese hinterlassen beim Glühen dunkelgrünes Uranoxyduloxyd, Ur^3O^8.

(Versetzt man das von dem Niederschlage der vierten Gruppe ablaufende schwefelammonhaltige Filtrat mit Salzsäure, so könnte neben Schwefelnickel auch Vanadinsulfid gefällt werden. Man schmelze einen eventuell hier erhaltenen Niederschlag deshalb mit etwas Salpeter und lauge die Schmelze mit Wasser aus; Vanadin würde als vanadinsaures Salz in die Lösung übergehen. Neutralisiert man diese mit Salpetersäure und setzt eine konz. Salmiaklösung zu, so fällt die Vanadinsäure als in Salmiak unlösliches weißes Ammonsalz allmählich aus. Löst man dasselbe in Wasser, setzt ein wenig Salzsäure zu (es färbt sich die Lösung gelb bis rot) und dann Zink, so tritt Blaufärbung der Lösung ein. — Auch die Phosphorsalzperle charakteristisch.)

5. Rutil; Titaneisen.

Reduktionsperle violett bis blutrot. In der Oxydationsperle (bei stärkerem Zusatz) mikroskopische, tafelförmige Anataskristalle (in der plattgedrückten Perle zu erkennen).

Am besten durch längeres Schmelzen mit saurem schwefels. Kalium bei nicht zu hoher Temperatur aufzuschließen. Die erkaltete Schmelze pulvere man und löse sie in kaltem Wasser auf; das Titan geht als Sulfat in die Lösung. Von der so erhaltenen Lösung prüfe man einen Teil mit Zink oder Zinn auf die Titansäure; es tritt blaßviolette bis blaue Färbung der Lösung ein, später scheidet sich ein blauer Niederschlag ab, der allmählich weiß wird.

Kocht man den Rest der Lösung längere Zeit, so

scheidet sich Metatitansäure als weißes Pulver ab. Man filtriert, kocht das Filtrat nach Verdünnung nochmals, filtriert eventuell wieder ab und prüft dann schließlich die schwefelsaure Lösung in der gewöhnlichen Weise durch.

6. Beryll.

Löst sich in der Phosphorsalzperle langsam auf, ohne daß ein Kieselskelett zurückbleibt; das Stück bleibt unverändert liegen, vermindert sich aber unaufhörlich an Größe und gibt eine beim Erkalten opalisierende Kugel. Chromhaltige Varietäten (Smaragde) würden die Perle dabei grün färben.

Da der Beryll in Säuren unlöslich ist, muß er durch Schmelzen mit kohlens. Natronkali aufgeschlossen werden. Die Schmelze wird zur Abscheidung der Kieselsäure mit Salzsäure abgedampft; die salzs. Lösung enthält die Beryllerde.

Die Beryllerde, $Be(OH)^2$, fällt in der dritten Gruppe durch Ammon als weißer Niederschlag; sie löst sich in überschüssiger Kalilauge auf. Die Kalilösung enthält dann Tonerde- und Beryllerde-Kali, eventuell auch Chromoxydkali (dann grün gefärbt).

Ist Chrom nicht zugegen, so versetze man die Lösung mit viel Salmiak: es fallen Tonerde und Beryllerde aus; bei längerem Kochen löst sich aber Beryllerde unter Entwicklung von Ammon als Chlorberyllium wieder auf, Tonerde bleibt ungelöst (an der Blaufärbung beim Glühen mit Kobaltsolution auf der Kohle zu erkennen). — Aus der Chlorberylliumlösung wird die Beryllerde durch Ammon wieder gefällt. Sie ist in überschüssigem kohlens. Ammon löslich, scheidet sich aber beim Kochen dieser Lösung als

basisch kohlens. Salz aus. — Sie liefert, mit Kobaltsolution in der Oxydationsflamme geglüht, nur graue Massen.

Ist Chrom zugegen, so verdünnt man die Lösung und kocht sie andauernd: Tonerde bleibt gelöst, Beryllerde und Chromhydroxyd fallen aus. — Beryllerde und Chromhydroxyd trennt man durch Schmelzen mit Soda und Salpeter. Laugt man die gelbe Schmelze mit Wasser aus, so bleibt Beryllerde ungelöst, Chrom geht als chromsaures Salz in die Lösung.

7. Cerit.

Auf der Kohle unschmelzbar, wird schmutzig gelb. Liefert in der Phosphorsalzperle (neben Kieselskelett) die betreffenden Farbenreaktionen. Erwärmt man eine Probe des feingepulverten Minerals mit etwas Salzsäure, filtriert und setzt Oxalsäure zum Filtrat, so entsteht eine weiße Fällung.

Man digeriere mit konz. Salzsäure, dampfe zur Trockne ab und ziehe mit Waseer und etwas Salzsäure aus; Kieselsäure bleibt zurück, die Basen gehen in Lösung.

In der zweiten Gruppe kann sich (neben Anderem) etwas Molybdänsulfid niederschlagen. (Vgl. „Molybdänglanz".)

Cer, Lanthan und Didym (resp. Neo- und Praseodym) werden in der dritten Gruppe als Hydroxyde: $Ce(OH)^2$, $La(OH)^2$ und $Di(OH)^2$, durch Ammon gefällt. $Ce(OH)^2$ und $La(OH)^2$ sind weiß; ersteres wird unter Oxydation an der Luft gelb; $Di(OH)^2$ ist blaßrötlich. Nimmt man den Niederschlag der dritten Gruppe in etwas Salzsäure auf und setzt Oxalsäure zu,

so fallen Cer, Lanthan und Didym als weiße, in verdünnten Säuren unlösliche Oxalate aus; die abfiltrierte Lösung wird auf den Rest der dritten Gruppe weiter geprüft.

Die oxals. Salze hinterlassen beim Glühen ein braunes Oxydgemenge (Ce^3O^4, LaO und DiO).

Von diesem Oxydgemenge digeriere man einen Teil mit konz. Schwefelsäure; die so erhaltenen Sulfate sind in Wasser mit gelber Farbe löslich; aus dieser Lösung fällt eine konz. Kaliumsulfatlösung ein citrongelbes Gemenge von Doppelsalzen.

Den Rest des Oxydgemenges löse man in Salzsäure unter Zusatz von Alkohol und unter Erwärmen auf: es entstehen dabei die Chlorüre ($CeCl^2$; $LaCl^2$; $DiCl)^2$. — Infolge des Didymgehaltes der Lösung zeigt das Spektrum eines durch sie hindurchgegangenen Lichtstrahles dunkle Absorptionsstreifen (4 zwischen den Frauenhofer'schen Linien D und F und 2 zwischen F und G). — Fügt man zu der Lösung essigs. Natrium und leitet Chlor ein oder fügt unterchlorigs. Natrium zu, so schlägt sich hellgelbes Cerhydroxyd ($Ce^3O^7H^6$) nieder, in Salzsäure beim Erwärmen unter Chlorentwicklung zu $CeCl^2$ löslich.

(Bezüglich der Trennung von Ce, La und Di sei auf die Lehrbücher der Chemie verwiesen.)

8. Zircon (Hyacinth).

Vor dem Lötrohr unschmelzbar, die gefärbten Stücke heller werdend; von Phosphorsalz nicht gelöst.

Wird mit kohlens. Natronkali längere Zeit geschmolzen, dann mit Salzsäure zum Unlöslichwerden der Kieselsäure abgedampft und in Wasser und Salzsäure

aufgenommen. In der dritten Gruppe fällt die Zirconerde, $Zr(OH)^4$, aus; sie ist in Kalilauge unlöslich, in kohlens. Ammon löslich. Aus der Lösung in kohlens. Ammon fällt sie beim Sieden wieder aus.

Löst man einen Teil dieses Niederschlags in Schwefelsäure und fügt eine konz. Lösung von schwefels. Kallium zu, so fällt das weiße Doppelsalz aus. — Die salzs. Lösung wird durch Oxalsäure nicht gefällt, wohl aber die neutrale durch oxals. Ammon; in überschüssigem oxals. Ammon löst sich der Niederschlag wieder auf. Taucht man in die salzs. Lösung Curcumapapier und trocknet dies dann, so färbt es sich rotbraun.

9. Lithionglimmer (Lepidolith).

Gibt Kieselskelett; färbt, besonders nach dem Befeuchten mit etwas Salzsäure, die Flamme purpurrot. Gibt mit konz. Schwefelsäure die Reaktion auf Fluor (resp. Fluorsilicium, vgl. pag. 64).

Man erhitze die zu untersuchende Probe zunächst im Platintiegel zum Schmelzen, pulvere die Schmelze und zerlege sie durch Kochen mit konz. Salzsäure. Man dampfe dann ab, um die Kieselsäure unlöslich zu machen, nehme in Wasser und etwas Säure auf und prüfe die Lösung auf die Basen.

Lithium geht in die sechste Gruppe. Man fälle die mit kohlens. Ammon geprüfte (auch eventuell von Magnesia befreite) Lösung mit Chlorbaryum und filtriere den Niederschlag ab. Es enthält nun die Lösung (neben dem überschüssigen $BaCl^2$) die Alkalimetalle als Chloride. Man dampfe ab, glühe eventuell gelinde zur Verjagung des Salmiaks und ziehe den Rückstand in einem kleinen Kölbchen mit Aetheralkohol aus. Chlor-

lithium geht in die Lösung, die andern Chloride bleiben (größtenteils) ungelöst.

Die alkoholische Lösung verdunste man: es hinterbleibt wesentlich nur Chlorlithium, an der Flammenfärbung und durch Prüfung im Spektralapparate zu erkennen. — Den in Alkohol unlöslichen Teil nehme man in Wasser auf, fälle Baryum mit Schwefelsäure aus und prüfe das Filtrat auf Kalium und Natrium.

10. Thorit.

Wird von Phosphorsalz unter Hinterlassung eines Kieselskelettes gelöst; das Glas ist von Eisenoxyd (und Uranoxyd) gelb gefärbt und opalisiert während des Erkaltens.

Man erhitzt das feingepulverte Mineral mit Salzsäure, dampft ein, befeuchtet den trockenen Rückstand mit Salzsäure und zieht mit heißem Wasser aus. Die Lösung wird mit Schwefelwasserstoff gefällt und von den gefällten Sulfiden abfiltriert. Das Filtrat wird mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag durch Decantieren mit Wasser ausgewaschen (Filtrat prüfen!), dann in Salzsäure gelöst und mit Oxalsäure gefällt. Der Niederschlag wird mit kochendem Wasser wiederholt decantiert (Filtrat prüfen!) und schließlich nach dem Kochen und Trocknen durch Glühen zersetzt.

Die so erhaltene Thorerde enthält noch Cer- und Yttererde (und etwas Mn). Sie wird mit Schwefelsäure angerührt und nach dem Abtreiben der überschüssigen Säure als Sulfat getrocknet. Man löst nun in Eiswasser und läßt das Ganze Zimmertemperatur annehmen, wobei sich wasserhaltiges Thorsulfat ausscheidet, während die Sulfate der Cer- und Yttererde in Lösung bleiben.

Man decantiert, filtriert und entwässert den Niederschlag durch vorsichtiges Erhitzen. Er ist jetzt wieder in Eiswasser löslich; aus der Lösung fällt man durch Ammoniak Thorerdehydrat, $Th(OH)^4$.

11. Selenblei.

Decrepitiert im Glührröhrchen bisweilen, verändert sich aber nicht weiter. In einem beiderseits offenen Glasrohre erhitzt, gibt es Selen ab, das sich grau, weiter oben rot als Sublimat ansetzt; am obern Ende des Rohres Geruch nach faulem Rettig. Auf Kohle raucht es, zeigt den charakteristischen Geruch, schmilzt nur unvollkommen und beschlägt die Kohle anfangs mit Selen (schwarz, außen rot); später bildet sich ein Bleioxydbeschlag. Verflüchtigt sich bei langem Blasen bis auf eine sehr geringe Menge einer schwarzen, schlackigen Masse, in der durch die Perle bisweilen Eisen, Kobalt oder Kupfer nachgewiesen werden kann. Mit kohlensaurem Natrium auf Kohle Hepar, dann (zuweilen) silberhaltiges Blei. (Treibt man das Bleikorn auf Knochenasche ab, so erhält man unter Umständen ein kleines Silberkorn.)

Man pulvert das Erz sehr fein und befreit es mit verdünnter Salzsäure von Kalkspath und Spatheisenstein. Dann digeriert man mit Salpetersäure, wodurch selenigs. Blei ($PbSeO^3$) gebildet wird. Die erhaltene Lösung wird zur Verjagung der überschüssigen Salpetersäure verdampft und das Bleisalz mit verdünnter Schwefelsäure digeriert: es entsteht schwefels. Blei, während die selenige Säure (H^2SeO^3) in Lösung geht. In die verdünnte Lösung leitet man schweflige Säure ein; es entsteht

Schwefelsäure und das Selen fällt als rotes Pulver aus:

$$PbSe + 2HNO^3 = PbSeO^3 + H^2O + 2NO$$
$$PbSeO^3 + H^2SO^4 = PbSO^4 + H^2SeO^3$$
$$H^2SeO^3 + 2SO^2 + H^2O = 2H^2SO^4 + Se.$$

Professor Dr. L. Medicus:

Einleitung in die chemische Analyse.

Erstes Heft: **Kurze Anleitung zur qualitativen Analyse.** Zum Gebrauche beim Unterricht in chemischen Laboratorien. Mit 4 Abbildungen im Text. *Sechszehnte und siebenzehnte, verbesserte Auflage.* 8. 1915. M. 2.—. Gebunden M. 2.80.

Zweites Heft: **Kurze Anleitung zur Massanalyse.** Mit spezieller Berücksichtigung der Vorschriften des Arzneibuches und des Ergänzungsbuches. Mit 7 Abbildungen im Text. *Neunte und zehnte, verbesserte und vermehrte Auflage.* 8. 1911. M. 2.40. Gebunden M. 3.20.

Drittes Heft: **Kurze Anleitung zur Gewichtsanalyse.** Uebungsbeispiele zum Gebrauche beim Unterricht in chemischen Laboratorien. Mit 12 Abbildungen im Text. *Sechste Auflage.* 8. 1913. M. 3.—. Gebunden M. 3.80.

Viertes Heft: **Kurze Anleitung zu technisch-chemischen Analysen.** Uebungsbeispiele zum Gebrauche beim Unterricht in chemischen Laboratorien. Mit 29 Abbildungen im Text. *Zweite, verbesserte und vermehrte Auflage.* 8. 1906. M. 2.—. Gebunden M. 2.80.

Kurzes Lehrbuch der chemischen Technologie. Zum Gebrauche bei Vorlesungen auf Hochschulen und zum Selbststudium für Chemiker bearbeitet. Mit 192 Abbildungen im Text. Gross 8. 1897. Ermässigter Preis M. 3.—.

Practicum für Pharmaceuten. Analytische Uebungen und Präparate im Anschluss an die „Einleitung in die chemische Analyse", das Arzneibuch und das Ergänzungsbuch zusammengestellt. *Dritte, verbesserte und vermehrte Auflage.* 8. 1911. M. 4.—. Gebunden M. 5.—.

Dr. Alexander Gutbier,

Privatdozent an der Universität Erlangen.

Studien über das Tellur. 8. 1902. M. 2.—.

Chemisches Praktikum für Mediziner. Leitfaden für den praktisch-chemischen Unterricht auf physikalisch-chemischer Grundlage. 8. 1904. M. 2.20. Gebunden M. 2.80.

. Zum
Abbil-
ge. 8.

t spe-
d des
zehnte,
. 3.20.

bungs-
torien.
. Ge-

schen
n che-
esserte

Zum
elbst-
n im

und
ische
men-
1911.

den
scher

$H_4Sb_2O_7$ Pyroantimonsäure

$K_2H_2Sb_2O_7 + 2NaCl$

$Na_2H_2Sb_2O_7$

[illegible]

[illegible] NH_3 [illegible]

NH_4PtCl_6 [illegible]

Quecksilber Salilauge u. Kaliumjodid Nessler'sches Reagens

$BaSO_4 + \begin{matrix}K\\Na\end{matrix}\}CO_3 \rightarrow BaCO_3 + \begin{matrix}K\\Na\end{matrix}\}SO_4 + HCl$

$BaSO_4$ [illegible] [illegible] $AgCl$ [illegible]

[illegible] $BaCl$ [illegible]

H_2SO_4 [illegible]

$MgCl_2 + NH_3 + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl$

[illegible]

[illegible] NH_4Cl [illegible] Mg

[illegible] $MgCl_2$ [illegible]

H_2SnO_3 Zinnsäure III Gr. zinnfrei

$Sn_3(PO_4)_4$ Zinnmiktal

Cyanide [illegible] HCl [illegible] $\rightarrow K_4Fe(CN)_6 \rightarrow 4KCN + FeCl_2 + 2N$

[illegible]

[illegible] H_2SO_4 [illegible] $BaSO_4$

[illegible]

$H_4Fe(CN)_6 + 4FeCl_3 \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3$