

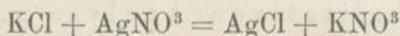
## EINLEITUNG.

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 technischer 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 hierzu 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!

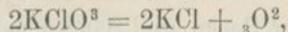
Alle Salze (sowohl die eigentlichen Salze z. B.  $\text{KCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ , als die Hydroxylsalze oder Basen z. B.  $\text{KOH}$  und die Wasserstoffsalze oder Säuren z. B.  $\text{HCl}$ ) sind in wässriger Lösung mehr oder weniger in ihre Ionen gespalten. Genügend verdünnte Lösungen von Kaliumchlorid z. B. enthalten die Ionen, d. h. Kalium als Kation ( $\overset{+}{\text{K}}$  oder  $\text{K}'$ ) einerseits, Chlor als Anion ( $\bar{\text{Cl}}$  oder  $\text{Cl}'$ ) andererseits. 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, bzw. durch das in der Silbernitratlösung vorhandene Silberion nachzuweisen nach



bezw.  $\text{Cl}' + \text{Ag}' = \text{AgCl}$  oder  $\bar{\text{Cl}} + \overset{+}{\text{Ag}} = \text{AgCl}$ .

Das Silberkation verbindet sich mit dem Chloranion zu unlöslichem Silberchlorid.

Wir können aber z. B. im Kaliumchlorat ( $\text{KClO}_3$ ) das Chlor nicht in dieser Weise nachweisen, weil die wässrige Lösung desselben kein Chlorion, sondern das Anion der Chlorsäure, das Chloration  $\bar{\text{ClO}}_3$  oder  $\text{ClO}_3'$  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

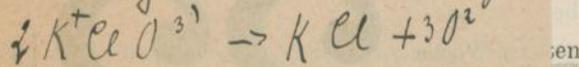
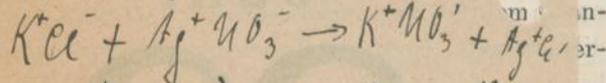
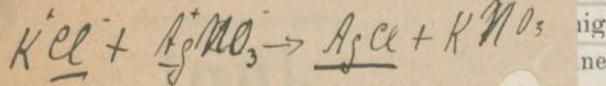


und wenn wir nun den Glührückstand in Wasser lösen, wird das Silbernitrat aus der Lösung Chlorsilber ausfallen: es ist eben jetzt in der Lösung wieder Chlorion enthalten.

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

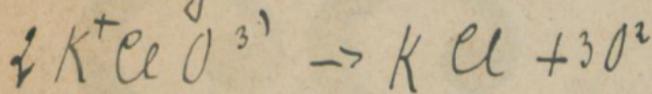
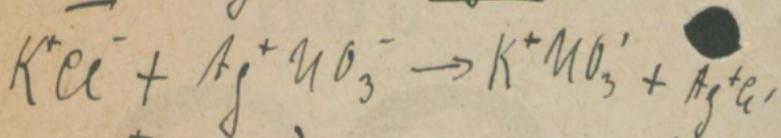
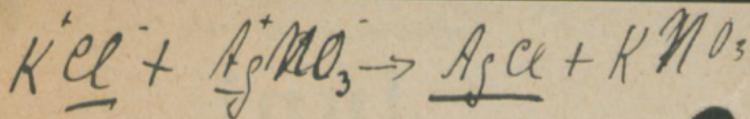
Reaktion, färben rotes Lackmuspapier blau, resp. blaues Lackmuspapier rot. Die übrigen Ionen sind gegen Lackmus indifferent.)

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



Wien d. 4. 11. - 11.  
 Bohem. Oesterreich. Kaiserl. Hof-  
 15-20

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



Nov. 11 - VI.

Bohem. Herber. Lab. 15-20

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	..	..	..
..	..	..	..	..	..	..

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

Der Betrag nun, zu welchem die Salze in wässriger 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 wässrigen 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 Mercurioion  $\text{Hg}^+$  das Mercuriion  $\text{Hg}^{2+}$ , neben dem Ferroion  $\text{Fe}^{2+}$  das Ferriion  $\text{Fe}^{3+}$  haben, daß das Manganation der mangansauren Salze ( $\text{MnO}^{4-}$ ) vom Permanganation der übermangansauren Salze ( $\text{MnO}_4^-$ ) verschieden ist. Wir werden ferner beispielsweise finden, daß an den meisten Zinkreaktionen sich das Zinkion  $\text{Zn}^{2+}$  beteiligt, für die Löslichkeit des Zinkhydroxyds in Alkali (unter Alkalizinkatbildung) dagegen das Zinkation  $\text{ZnO}^{2-}$  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.

$K_4 Fe(CN)_6$

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 Ferricyanalkalium anzunehmen: nur diese komplexen Ionen treten in wässriger 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 Platinchlorwasserstoffsäure haben wir das Ion  $PtCl^{6''}$  vor uns, verbunden mit  $2H^+$ ; dies Ion bildet mit zwei Kaliumionen ( $2K^+$ ) 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.  $Ag(NH_3)_2^+$  ( $NO_3^-$ ) (?)

Gruppe der  
ferrocyanide  
Salze

Von den komplexen Salzen sind verschieden die eigentlichen Doppelsalze, z. B. Alaun  $KAl(SO_4)^2$  oder  $K_2SO_4 \cdot Al^2(SO_4)^3$ . Hier haben wir die Ionen  $K^+$ ,  $Al^{3\cdot\cdot}$ , und  $SO_4^{4''}$ , die sämtlich die zukommenden Reaktionen zeigen.

$Na Al(SO_4)_2$   
Natriumalaun  
ausstatt des  
Al kann  
auch ein  
anderes 3-wertiges  
Metall

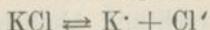
Wir haben gesehen, daß die elektrolytische Dissoziation bisweilen ziemlich unvollkommen ist. z. B. beim Quecksilberchlorid  $HgCl^2$ . Trotzdem

gesetzt werden

$Hg(NH_4)_2(SO_4)_2$

sind wir im Stande aus  $\text{HgCl}_2$ -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



(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

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

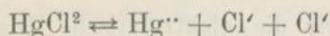
In unserem Falle bedeutet a die Anzahl unzersetzter  $\text{KCl}$ -Moleküle, b die Anzahl der Kaliumkationen und c die Anzahl der Chloranionen. Das Gesetz besagt nun, daß für jede Temperatur das Verhältnis des nicht dissoziierten Anteiles (a) zum dissoziierten Anteil (b · c) konstant ist; wir haben immer 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

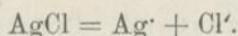
Chlorions durch Silberion Gleichgewichtsstörungen ein, die sich immer wieder im Sinne des oberen Pfeiles der Gleichung



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:



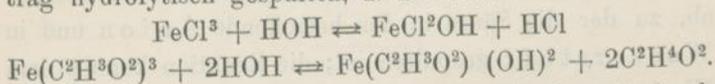
Auch hier gilt die Gleichung  $\frac{a}{b \cdot c} = k$ .

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  $\text{AgCl}$  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

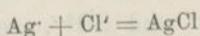
würden wir erreichen, wenn wir bei Fällung von Silber durch Salzsäurezusatz die Menge an Chlorion in der Flüssigkeit vergrößern würden<sup>1)</sup>.

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



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



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

$$ab = c \cdot k.$$

$k$  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.

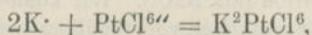
Fügen wir Silberion (als  $\text{AgNO}_3$ ) zu, vergrößern wir also  $a$  und damit auch  $c \cdot k$ , so tritt vollständigere Fällung ein, ebenso bei Zufuhr von Chlorion (als  $\text{NaCl}$ ). Wir können auf diese Weise die Fällung zu einer praktisch vollständigen machen.

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

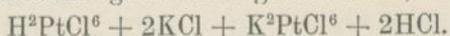
Hierher gehört z. B. auch die Fällung basischer Salze aus Antimon- und Wismutlösungen.

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  $Mg^{++}$  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.



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



In dieser Anleitung sollen, der Einheitlichkeit halber,  
die Gesamtgleichungen, wie früher üblich, beibe-  
halten werden.