

Ammonium in Essigsäure Bromure durch H_2O
n. $H_2O + CO_2 + Ag$. CH_3COOH

II. VERHALTEN DER SÄUREN.

ERSTE GRUPPE.

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

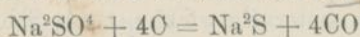
1. Schwefelsäure.

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 kohlen-sauren 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.

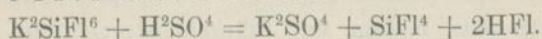
c) Essigs. Blei fällt weißes schwefels. Blei, $PbSO_4$, in verdünnter Salpetersäure unlöslich, in konzentrierter Säure beim Kochen etwas löslich; löst sich z. B. schon in etwas reichlichen Mengen von $2nHNO_3$. Das schwefels. Blei ist in basisch weinsaurem Ammonium leicht zu einer komplexen Verbindung 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:



2. Kieselfluorwasserstoffsäure.

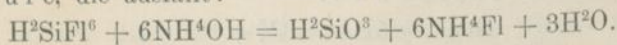
a) Die kieselfluorwasserstoffs. Salze, die Verbindungen des komplexen Anions $\text{SiFl}^{6''}$, sind in Wasser größtenteils löslich; werden sie mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, so entweicht Siliciumfluorid und Fluorwasserstoff:



(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 fallen durchscheinendes, gelatinöses, etwas irisierendes Kieselfluorkalium, K^2SiFl^6 ; Ammoniak gibt Fluorammonium und Kieselsäure, die ausfällt:

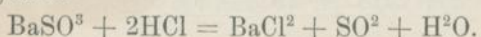


ZWEITE GRUPPE.

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^{2-}) sind nur die Alkaliverbindungen in Wasser löslich; die andern lösen sich leicht in Säuren unter Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid:

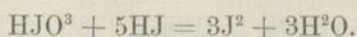


Ebenso entwickelt sich schweflige Säure beim Versetzen der Lösungen schwefligs. Salze mit Säuren. Die schweflige Säure ist am Geruch (nach brennendem Schwefel) zu erkennen. Um in Gasgemengen schweflige Säure nachzuweisen, benutzt man das Verhalten derselben zu jods. Kalium: Man tränkt Streifen Filtrierpapier 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.

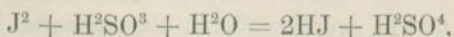
Durch die schweflige Säure wird die Jodsäure zu Jodwasserstoffsäure reduziert (Uebergang von JO_3^+ in J^+):



Die Jodwasserstoffsäure bildet mit weiterer Jodsäure freies Jod:



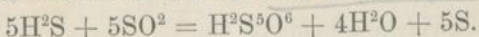
(Da das hiebei frei werdende Jod durch überschüssige schweflige Säure wieder zu Jodwasserstoff reduziert wird:



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:



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 grau, indem er sich in Silber und Schwefelsäure zerlegt:

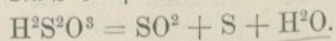
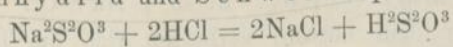


e) Setzt man zu einer mit Essigsäure eben angesäuerten Lösung eines schwefligs. Salzes eine Lösung von schwefels. Zink, der man etwas Nitroprussidnatrium zugemischt hat, so tritt, wenn schwefligs. Salz in einigermassen beträchtlicher Menge vorhanden, Rotfärbung ein. Im anderen Fall tritt die Färbung 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. Unterschweifige Säure.

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



*allgem. Formel
für Polythionen
 $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$*

*in der Kälte
mischen*

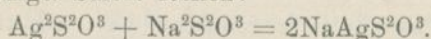
sch.

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

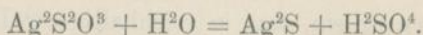
b) Chorbaryum erzeugt in konzentrierten Lösungen der unterschweiflgs. Salze einen weißen, in viel Wasser löslichen Niederschlag von unterschweiflgs. Baryum, BaS^2O^3 , in Salzsäure unter Schwefelabscheidung und Entwicklung von schwefliger Säure löslich.

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

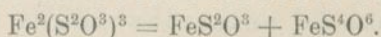
d) Salpetersaures Silber fällt weißes unterschweiflgs. Silber, $Ag^2S^2O^3$, im Ueberschuß des unterschweiflgs. Salzes löslich:



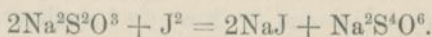
Der Niederschlag wird sofort gelb, braun und schließlich schwarz unter Bildung von Schwefelsilber neben Schwefelsäure:



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



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



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

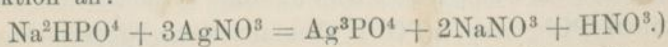
3. Phosphorsäure.

a) Die phosphorsauren Salze (Phosphate, Verbindungen der Anionen PO_4^{4-} , PO_4H^- und PO_4H_2^-) der Alkalimetalle sind in Wasser löslich, die übrigen in Säuren.

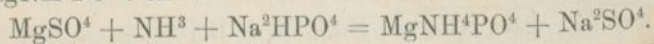
b) Chlorbaryum fällt aus den Lösungen der neutralen Salze weißes, in Salzsäure oder Salpetersäure lösliches phosphorsaures Baryum, BaHPO_4 , resp. $\text{Ba}_3\text{P}_2\text{O}_8$.

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:



e) Setzt man zu einer phosphorsäurehaltigen Lösung schwefels. Magnesium, Salmiak und Ammoniak, so entsteht ein krystallinischer weißer Niederschlag von phosphors. Magnesium-Ammonium, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

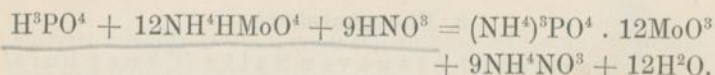


(Der Salmiakzusatz hat den Zweck, die Fällung der Magnesia durch Ammon zu verhindern. Vgl. pag. 17.)

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 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot (\text{MoO}_3)_2$, die Verbindung des komplexen Anions $(\text{MoO}_3)_2\text{PO}_4^{4-}$:

*Macrosaria
mit
zur
alkalischen
Lösung*

*aus saurer
Lösung*



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

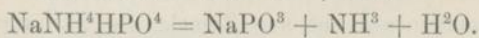
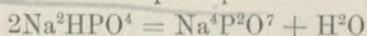
g) Gibt man zu einer phosphorsäurehaltigen möglichst neutralen Lösung etwas Eisenchlorid und Natriumacetat, so fällt gelblichweißes Ferriphosphat, FePO^4 . (Nachweis von Phosphorsäure neben Erdalkalien. Gibt man Eisenchlorid zu bis zur Rötung der Lösung und kocht, so fällt die Phosphorsäure aus neben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

$\text{Fe}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$

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

Anm. Pyrophosphate, die Verbindungen des Anions $\text{P}^2\text{O}^{7''''}$, geben mit AgNO^3 weiße Niederschläge von $\text{Ag}^4\text{P}^2\text{O}^7$. Metaphosphate, die Verbindungen des Anions $\text{PO}^{3'}$, resp. $n(\text{PO}^{3'})$, 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:

$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$



4. Borsäure.

a) Von den borsäuren Salzen (Boraten, mit verschiedenen Anionen, z. B. $\text{BO}^{2'}$, $\text{BO}^{3''''}$ und $\text{B}^4\text{O}^{7''''}$) sind die der Alkalien in Wasser leicht löslich. Versetzt man warme konz. Lösungen borsaurer Salze mit Säuren, so kristallisiert 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 borsauerm Silber: mit neutralen Salzen: $\text{AgBO}^2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$, durch Silberoxyd zuweilen etwas gelblich; mit sauren Salzen: $\text{Ag}^6\text{B}^8\text{O}^{15}$; 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 borsauere 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. $(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{BO}^3$, 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

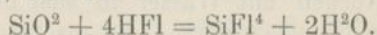
schließlich auf dieses rotbraune Papier etwas Kali- oder Natronlauge, so färbt es sich blau- bis grün-schwarz.

5. Fluorwasserstoffsäure.

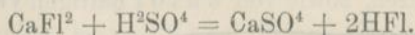
a) Von den Fluorverbindungen (Fluoriden, Verbindungen des Anions Fl^-) sind die der Alkalien in Wasser leicht löslich, die übrigen zum Teil sehr schwer löslich.

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 :



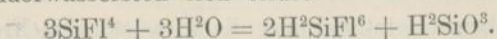
Infolge der Verflüchtigung dieser Verbindung erscheinen die betreffenden Glasstellen geätzt. Man überzieht zu diesem Versuche ein Uhrglas mit Wachs, um es im allgemeinen vor der Wirkung der Flußsäure zu schützen, und gräbt mit einem Stift Schriftzüge in das Wachs ein, die dann durch die Flußsäure eingeätzt 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:



Flußsäure wird wie oben nachgewiesen.

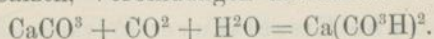
d) Behandelt man Fluoride, die viel Kieselsäure enthalten, in obiger Weise, so entsteht Fluorsilicium. Leitet man das Gas durch eine feuchte Glasröhre, so wird

dieselbe durch ausgeschiedene Kieselsäure getrübt, während Kieselfluorwasserstoff sich bildet:

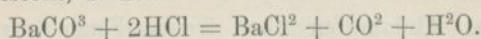


6. Kohlensäure.

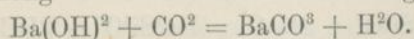
a) Die kohlensauren Salze (Carbonate; Verbindungen des Anions $\text{CO}^{3'}$) der Alkalien sind in Wasser löslich, die übrigen unlöslich; doch lösen sich manche der letzteren bei Gegenwart überschüssiger Kohlensäure zu sauren Salzen, Verbindungen des Anions $\text{CO}^3\text{H}'$, z. B.:



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.:



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



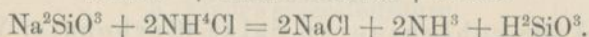
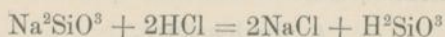
b) Chlorbaryum fällt weißes Baryumcarbonat, BaCO^3 , essigs. Blei weißes Bleicarbonat, PbCO^3 , in verdünnten Säuren leicht unter Aufbrausen löslich. Salpeters. Silber gibt einen weißen Niederschlag von Silbercarbonat, Ag^2CO^3 , der nach kurzer Zeit gelblich, beim Kochen mit überschüssigem Alkalicarbonat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

7. Kieselsäure.

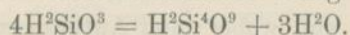
a) Von den kieselsauren Salzen (Silicaten, Verbindungen der Anionen $\text{SiO}^{4''''}$, $\text{SiO}^{3''}$, $\text{Si}^2\text{O}^{5''}$ etc.) sind nur die der Alkalien in Wasser löslich; die übrigen sind selbst in konz. Säuren nur teilweise löslich.

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:



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. $\text{H}^2\text{Si}^4\text{O}^9$, die in Wasser und Säuren völlig unlöslich sind:



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.



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.:



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 sauren Salze, die Verbindungen des Anions Cr^2O^{7-} , mit rotgelber Farbe.

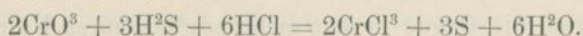
b) Aus den Lösungen der Salze fällt Chlorbaryum gelbes chroms. Baryum, BaCrO^4 , essigs. Blei gelbes chroms. Blei, PbCrO^4 , beide in verdünnten Säuren löslich. Salpeters. Silber fällt aus den Lösungen der neutralen Salze purpurrotes Silberchromat, Ag^2CrO^4 , aus den Lösungen der sauren Salze dagegen Dichromat, $\text{Ag}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$, 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

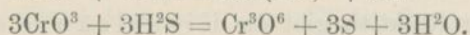
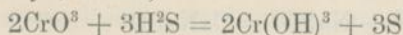
Wenn Chromsäure H_2CrO_4 in der 2. Gruppe auftritt -
 dann wird, darf in der 3ten Gruppe das reduzierte Chrom
 Cr^{3+} nicht als Kation angesehen werden, weil ur-
 sprünglich ein Chromatsalz in der Lösung war

68

Anions CrO_4^{4-} in das Kation Cr^{3+}), während sich nur Schwefel abscheidet:

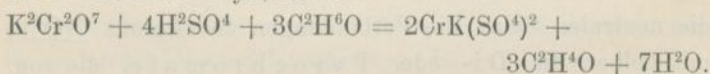


Ist nicht genügend Säure vorhanden, so fällt Chromhydroxyd (grün) oder chroms. Chromoxyd (Chromdioxyd, braun):

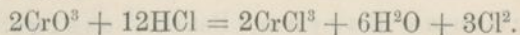


Dem Schwefelwasserstoff analog verhält sich Schwefelammonium.

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.



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



f) Bereitet man sich durch Zersetzen von Baryum-superoxyd 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.

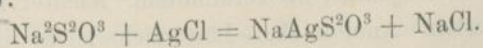
Säuren, welche nicht von Chlorbaryum, dagegen von salpeters. Silber gefällt werden: *Chlor-, Brom-, Jod- und Cyanwasserstoffsäure, Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoffsäure; salpetrige Säure, unterchlorige Säure.*

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.)

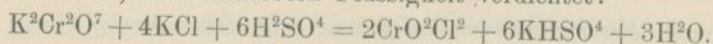
b) In den Lösungen der Chlormetalle, sowie in freier Salzsäure bringt essigs. Blei einen weißen, krystallinischen Niederschlag von Chlorblei, $PbCl_2$, hervor, der in kaltem Wasser schwer löslich ist, in heißem sich leicht löst und beim Erkalten wieder auskrystallisiert. Sehr verdünnte Lösungen werden 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):

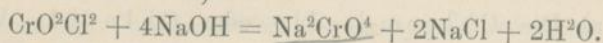


Dem Lichte ausgesetzt schwärzt er sich.

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:



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



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

2. Bromwasserstoffsäure.

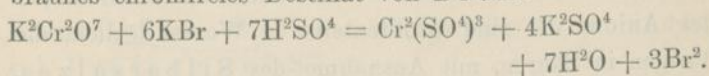
a) Die Brommetalle (Bromide, Verbindungen des Anions Br') sind im allgemeinen in Wasser löslich. Unlöslich ist das Silber- und das Quecksilberoxydulsalz, das Bleibromid verhält sich wie das Chlorid. (Bezüglich der Aufschließung ist Lösung und Aufschließung, I. zu vergleichen.)

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

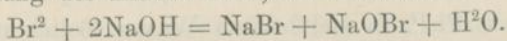
c) Salpeters. Silber fällt gelblichweißes käsiges Bromsilber, AgBr , in verdünnter Salpetersäure unlöslich, schwer löslich in verdünntem, leichter löslich in konzentriertem Ammoniak. Löst sich leicht in unter-

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

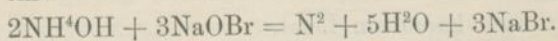
d) Bei der Destillation mit chroms. Kalium und Schwefelsäure (vgl. oben) liefern die Bromide ein braunes chromfreies Destillat von Brom:



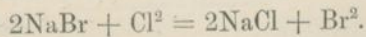
Dasselbe wird durch Natronlauge unter Bildung von Bromnatrium und unterbromign. Natrium (Natriumhypobromit, Verbindung des Anions BrO') entfärbt:



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

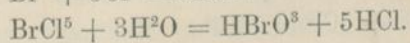
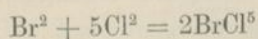


e) Versetzt man die Lösung eines Brommetalls vorsichtig mit Chlorwasser, so wird Brom in Freiheit gesetzt:



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 :



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.

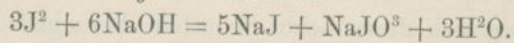
b) Essigs. Blei fällt aus den Lösungen der Jodwasserstoffsäure und der Jodmetalle gelbes krystallinisches Jodblei, PbJ^2 , in viel heißem Wasser löslich und aus der Lösung krystallinisch sich ausscheidend.

c) Salpeters. Silber fällt gelbes amorphes Jodsilber, AgJ , in Salpetersäure und in Ammoniak unlöslich, löslich in unterschweflgs. 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:

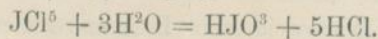
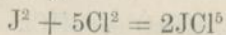
$$K^2Cr^2O^7 + 6KJ + 7H^2SO^4 = Cr^2(SO^4)^3 + 4K^2SO^4 + 7H^2O + 3J^2.$$

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

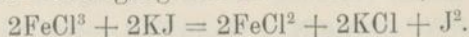


e) Chlorwasser setzt aus den Jodiden Jod in Freiheit: $2NaJ + Cl^2 = 2NaCl + J^2$.

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):



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



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

4. Cyanwasserstoffsäure.

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 größtenteils in Cyankalium zu Doppelsalzen, Verbindungen komplexer Anionen z. B. AgC^2N^2 : $\text{AgCN} + \text{KCN} = \text{KAgC}^2\text{N}^2$. Aus diesen Lösungen wird durch Säuren gewöhnlich, aber nicht immer das Cyanid des schweren Metalles wieder ausgefällt, während Cyanwasserstoff entweicht:



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

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

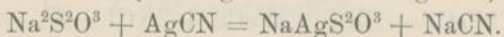
c) Salpeters. Silber fällt aus den Lösungen der Blausäure und der Cyanmetalle weißes, käsiges Cyansilber, AgCN , in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniak unter Bildung eines komplexen Silberammoniak-Kations leicht löslich. Aus dieser Lösung wird es durch Salpetersäure wieder ausgefällt (unter Bildung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

$\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$

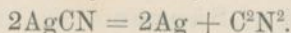
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \text{CN}^-$
 $\text{Co}(\text{NH}_3)_4^+ \text{CN}^-$
 lassen sich
 nachweisen
 Annahme
 von komplexen
 Salzen in
 Lösung

deren die einzelnen Komponenten
 nicht nachgewiesen werden können

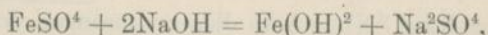
entsteht der Niederschlag erst bei genügendem Zusatz von salpeters. Silber. Auch in unterschwefliger Natrium ist das Cyansilber löslich (Bildung des Anions AgS^2O^3):



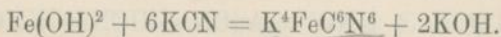
Beim Glühen zerfällt das Cyansilber in Silber und Cyan-
gas (neben etwas Paracyansilber):



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:



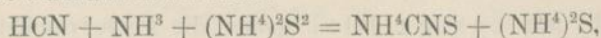
welches beim Erwärmen mit Cyankaliumlösung Ferrocyan-
kalium, das Kaliumsalz des komplexen Anions FeC^6N^6 ,
liefert:



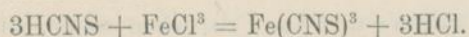
Letzteres setzt sich mit den Eisenoxydsalzen zu Berliner-
blau um (vgl. pag. 76).

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

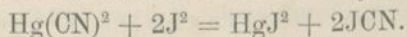
Uhrglas mit der Lösung (resp. die Lösung) auf dem Wasserbade, so entsteht (unter Ausbildung des Anions CNS^-) Rhodan ammonium:



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



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 erkennen¹⁾. — $\text{Hg}(\text{CN})^2$ läßt sich auch in wäßriger Lösung mit Schwefelwasserstoff in Schwefelquecksilber und Cyanwasserstoff zerlegen. Mischt man $\text{Hg}(\text{CN})^2$ 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:



5. Ferrocyanwasserstoffsäure.

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

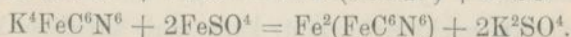
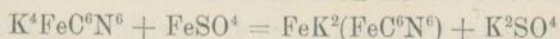
1) Aus dem Quecksilbercyanid wird durch Silberacetat Cyansilber gefällt, dagegen nicht durch Silbernitrat.

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

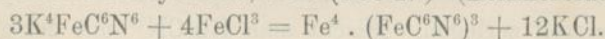
b) Mit essigs. Blei geben die Ferrocyanmetalle einen weißen Niederschlag von Ferrocyanblei, $\text{Pb}^2\text{FeC}^6\text{N}^6$, in verdünnter Salpetersäure unlöslich.

c) Salpeters. Silber fällt weißes Ferrocyan-silber, 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, $\text{FeK}^2(\text{FeC}^6\text{N}^6)$, wenn es selbst im Ueberschuß, dagegen Ferroferrocyanid, $\text{Fe}^2(\text{FeC}^6\text{N}^6)$, wenn das Eisensalz im Ueberschuß ist:



Eisenoxydsalze geben Niederschläge von intensiv blauem Ferriferrocyanid, $\text{Fe}^4 \cdot (\text{FeC}^6\text{N}^6)^3$ (Berlinerblau):



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

6. Ferricyanwasserstoffsäure.

a) Von den Ferricyanmetallen (Ferricyaniden, Verbindungen der Ferricyanwasserstoffsäure $\text{H}^3(\text{FeC}^6\text{N}^6)$, bzw. Verbindungen des komplexen Anions $\text{FeC}^6\text{N}^6'''$) 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-

*Linumblau
Lösung
+ HCl*

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

Konvulsionslösung
Eisenoxydulsalze fallen tiefblaues Ferriferrocyanid, $\text{Fe}^3(\text{FeC}^6\text{N}^6)^2$ (Turnbulls Blau):



Eisenoxydsalze bewirken keinen Niederschlag, sondern nur dunklere Färbung; wahrscheinlich entsteht lösliches Ferriferrocyanid, $\text{Fe}(\text{FeC}^6\text{N}^6)$:



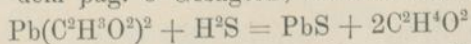
d) Schwefels. Kupfer fällt grüngelbes Kupferferrocyanid, $\text{Cu}^3(\text{FeC}^6\text{N}^6)^2$.

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 , bzw. Schwefelsilber, Ag^3S , 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



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 $Na^2FeC^6N^5(NO)$) 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.

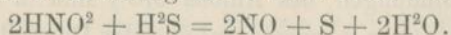
a) Die salpetrigs. Salze (Nitrite, Verbindungen des Anions NO^2) sind zum größten Teile in Wasser löslich. — Verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure entwickeln aus ihnen salpetrige Säure (braunrote Dämpfe).

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

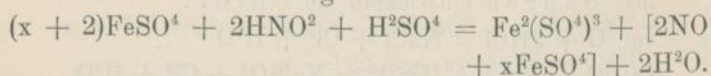
c) Salpetrigs. Silber fällt weißes salpetrigs.

Silber, AgNO^2 , in viel Wasser löslich.

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

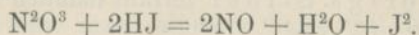


e) Mit Eisenvitriol und Schwefelsäure geben die Nitrite, infolge der Bildung von Stickoxyd, *Ringbildung* eine braune Färbung:



Vgl. das Nähere bei „Salpetersäure“.

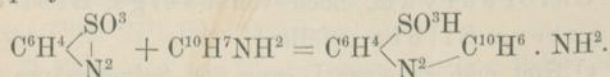
f) Mit Lösungen von Jodkalium, resp. Jodcadmium, und Stärkekleister versetzt, geben die salpetrigs. Salze auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure sofort eine blaue Färbung (Lösung von Jodstärke). Die salpetrige Säure setzt aus der Jodwasserstoffsäure Jod in Freiheit:



Letzteres bildet mit der Stärke die blaue Verbindung.

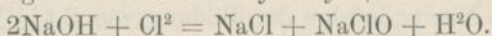
(Es ist zu diesen Versuchen Jodcadmium oder jodsäurefreies Jodkalium anzuwenden, da Jodwasserstoff und Jodsäure auch bei Abwesenheit von Nitriten sich unter Freiwerden von Jod zersetzen würden: $\text{HJO}^3 + 5\text{HJ} = 3\text{J}^2 + 3\text{H}^2\text{O}$.)

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



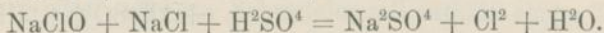
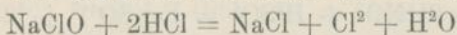
9. Unterchlorige Säure.

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.



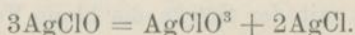
van de Javelle

Mit Säuren entwickeln sie Chlor:



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:



VIERTE GRUPPE.

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

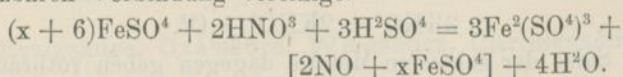
1. Salpetersäure.

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. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, sehr schwer löslich.

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

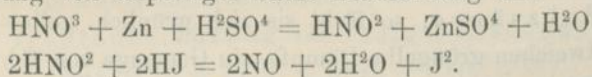
c) Gibt man zu einer Lösung von Salpetersäure oder

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:



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:

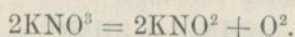


e) Gibt man zur Lösung eines salpeters. Salzes einen Tropfen verdünnte Schwefelsäure und etwas Nitronlösung (eine 10%ige Lösung in 5%iger Essigsäure), so entsteht sofort ein voluminöser weißer Niederschlag oder bei sehr verdünnten Lösungen flimmernde Nadelchen desselben. (Nitron (= Diphenyl-endanilo-dihydrotriazol)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

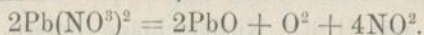
f) Fügt man zur Lösung eines salpeters. Salzes einige

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

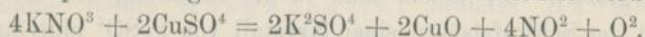
g) Beim Erhitzen im Glühröhrchen geben die Salze der Alkalien Sauerstoff ab, indem salpetrigs. Salze entstehen:



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



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



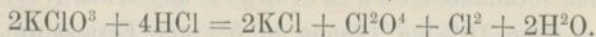
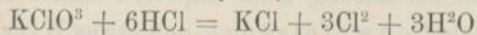
Auf Kohle erhitzt verpuffen die salpeters. Salze.

2. Chlorsäure.

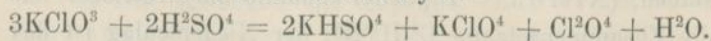
a) Die chlors. Salze (Chlorate, Verbindungen des Chlorations ClO^3) sind in Wasser löslich.

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 grünelbe Dämpfe, ein Gemenge von Chlor und Chlortetroxyd (Unterchlorsäure):

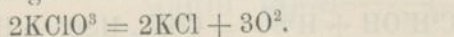


d) Uebergießt man festes chlors. Salz mit konzentr. Schwefelsäure, so entsteht neben überchlors. Salz ebenfalls Chlortetroxyd:



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:



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

ANHANG: ORGANISCHE SÄUREN.

Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure.

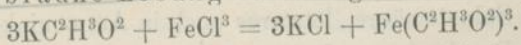
1. Essigsäure (CH_3COOH).

a) Die essigs. Salze (Acetate, Verbindungen des Anions $\text{CH}_3\text{COO}'$) sind in Wasser größtenteils leicht löslich.

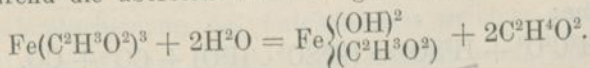
b) Durch Chlorbaryum oder essigs. Blei werden die essigs. Salze nicht gefällt.

c) Salpeters. Silber gibt mit konz. Essigsäure oder mit konz. Lösungen der Salze krystallinisches essigs. Silber, $\text{AgC}^2\text{H}^3\text{O}^2$, 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:



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

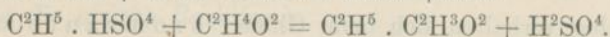
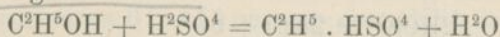


Vgl. pag. 7!

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

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^2$

tritt der charakteristische Geruch des hiebei gebildeten Essigäthers auf:



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

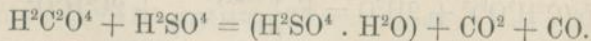
2. Oxalsäure, $\begin{pmatrix} COOH \\ | \\ COOH \end{pmatrix}$.

a) Von den oxalsäuren 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.

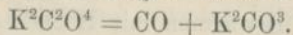
b) Chlorbaryum fällt aus den Lösungen der neutralen Salze weißes oxals. Baryum, $BaC^2O^4 \cdot H^2O$, in Salzsäure und Salpetersäure leicht löslich. — Chlorcalcium fällt weißes oxals. Calcium, $CaC^2O^4 \cdot H^2O$ (oder $3H^2O$), in Salzsäure und Salpetersäure löslich, in Essigsäure unlöslich.

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:



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



$C_2H_5 \cdot CH_3COO^*$

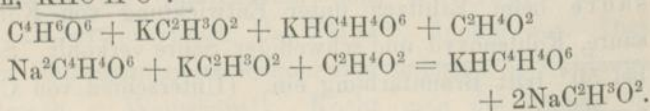
$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$

$\begin{pmatrix} COOH \\ | \\ COOH \end{pmatrix} + H_2O \rightarrow CO_2$

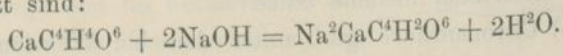
3. Weinsäure, $\left(\begin{array}{c} \text{CHOH} \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{CHOH} \cdot \text{COOH} \end{array} \right)$.

a) Die weinsauren Salze (Tartrate, Verbindungen der Anionen $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^{6''}$ und $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6\text{H}'$) 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, $\text{KHC}^4\text{H}^4\text{O}^6$:

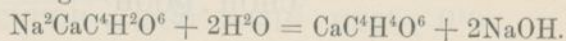


c) Chlorbaryum oder Baryumacetat, in genügender Menge zugefügt, fällt weins. Baryum, $\text{BaC}^4\text{H}^4\text{O}^6$, in Säuren löslich. Der Niederschlag ist anfangs amorph, wird aber nach einigem Stehen krystallinisch. Das amorphe Salz ist in weins. Alkali löslich. — Chlorcalcium, ebenfalls in hinreichender Menge zuzusetzen, fällt weißes, krystallinisches weins. Calcium, $\text{CaC}^4\text{H}^4\text{O}^6$, 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 geseht. Es entsteht wohl ein komplexes Salz $\text{Na}^2\text{CaC}^4\text{H}^2\text{O}^6$, in dem auch die alkoholischen Hydroxylwasserstoffatome der Weinsäure durch Metalle ersetzt sind:



*BaCO₃ + HClO₄ kochen unter H₂O₂
BaCO₃ geht sofort in Lösung, H₂O₂ erst beim
Kochen*

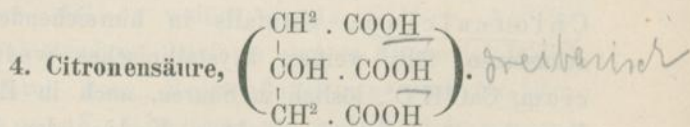
Dieses Salz wird dann beim Kochen mit viel Wasser wieder zerlegt:



d) Essigsäures Blei fällt weißes weins. Blei, $\text{PbC}^4\text{H}^4\text{O}^6$, in Salpetersäure und in Ammoniak löslich. — Salpeters. Silber fällt aus den neutralen Salzen weins. Silber, $\text{Ag}^2\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6$, 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.



a) Die citronensauren Salze (Citate, Verbindungen der Anionen $\text{C}^6\text{H}^5\text{O}^{7'}$, $\text{C}^6\text{H}^6\text{O}^{7'}$ und $\text{C}^6\text{H}^7\text{O}^{7'}$) der Alkalien sind in Wasser löslich. Die übrigen Citrate sind im allgemeinen schwer löslich bis unlöslich. Die Metallcitate 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, $\text{Ca}^3(\text{C}^6\text{H}^5\text{O}^7)^2$, 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 $\text{Ca}^3(\text{C}^6\text{H}^5\text{O}^7)^2$ flockig aus; in der Kälte löst es sich wieder fast vollständig auf.

d) Essigs. Blei fällt amorphes citronens. Blei, $\text{Pb}^3(\text{C}^6\text{H}^5\text{O}^7)^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$. — Salpeters. Silber fällt aus neutralen Lösungen flockiges citronens. Silber, $\text{Ag}^3(\text{C}^6\text{H}^5\text{O}^7)$, 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.