

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 voranzugehen. 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 kohlen. Natrium im Ueberschuß, wodurch die Metalle als Carbonate oder Oxyde gefällt werden. Die abfiltrirte 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 auszutreiben¹⁾, und nach dem Erkalten mit Ammoniak fast zu neutralisieren; zweckmäßig läßt man ganz schwach sauer. — Zinnoxid 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 Säuren²⁾ 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-

*x Arsenfluorid
mit H^2S ni.
 H^2SO^4 ni.
mit Carbonat
Natrium prüfe*

$BaHCO_3$

Tabelle XII. Verhalten der Säuren

Niederschlag bei Anwesenheit von		BaCl ²
✓ Gr. I.	Schwefelsäure:	weiß (in HCl unlöslich)
	Kieselfluorwasserstoff:	weiß (in HCl unlöslich)
	Schweflige Säure:	weiß (in HCl löslich; Entwicklung von SO ²)
	Unterschweflige Säure:	weiß (in viel H ² O 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)
✗ Gr. II.	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)
	Chlorwasserstoff: —
	Bromwasserstoff: —
	Jodwasserstoff: —
	Cyanwasserstoff: —
Gr. III.	Ferrocyanwasserstoff: —
	Ferricyanwasserstoff: —
	Schwefelwasserstoff: —
	Salpetrige Säure: —
	Unterchlorige Säure: —
	Salpetersäure: —
Gr. IV.	Chlorsäure: —
	Essigsäure: —

conc. H₂PO₄ ✗

5 Ferrisulfat

(Lösung)

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 ^v (käsigt, 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 (käsigt, in HNO^3 unlöslich)
weiß (in HNO^3 unlöslich)	weiß (in HNO^3 unlöslich)
schwarz (in HNO^3 beim Erwärmen löslich)	gelb (in HNO^3 unlöslich)
gelbe Färbung	schwarz (in HNO^3 beim Erwärmen löslich)
weiß (wird braun: PbO^2)	weiß (in viel H^2O löslich)
—	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_2SiF_6) zugegen u. s. w.

Die Gegenwart aller dieser Säuren wäre aber noch weiter zu konstatieren, wie folgt:

Schwefelsäure: Vorprüfung: Schwefelfleck. — Der mit $\text{Pb}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2$ 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 $\text{Pb}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2$ 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. — Unterschweifigsaurer Alkalien werden erst bei genügendem Silberzusatz gefällt, da das Silbersalz in unterschweifig. Alkali löslich ist.

Zur Prüfung auf Schwefelsäure etc. zerstört man durch HCl die unterschweifige Säure, filtriert nach gelindem Erwärmen ab und prüft das Filtrat.

Phosphorsäure: Charakteristisch ist noch das Verhalten zu Magnesiainmischung 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: Aetzt 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.

<i>Arsenige Säure</i> :	{	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.
<i>Arsensäure</i> :		
<i>Chromsäure</i> :		

<p><i>Oxalsäure:</i> <i>Weinsäure:</i> <i>Citronensäure:</i></p>	}	<p>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!</p>
--	---	--

Chlorwasserstoff. Bromwasserstoff. Jodwasserstoff. Cyanwasserstoff. Unterscheiden sich durch das Verhalten der Silbersalze zu Ammoniak: AgCl ist in verdünntem NH³ leicht löslich, ebenso AgCN; AgBr ist in konz. NH³ löslich; AgJ ist in Ammoniak unlöslich¹⁾.

Löst sich daher der in HNO³ unlösliche Silberniederschlag in NH³ 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 NH³ die Gegenwart von HCl an. — Ist HBr oder HCN zugegen, so ist auf HCl durch Destillation mit K²Cr²O⁷ und H²SO⁴ zu prüfen (vgl. pag. 70). — Ist HCN zugegen, so fälle man mit AgNO³; den Niederschlag koche man mit einem Gemisch gleicher Raumteile Schwefelsäure und Wasser: AgCN löst sich nach $2\text{AgCN} + 2\text{H}^2\text{SO}^4 + 2\text{H}^2\text{O} = \text{Ag}^2\text{SO}^4 + 2\text{CO} + (\text{NH}^4)^2\text{SO}^4$; AgCl bleibt ungelöst.

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 Na²CO³ den Rückstand und prüft das Filtrat, resp. den wässerigen Auszug auf HCl, HBr und HJ.

*Ammoniumchlorid
AgCl, Br, J*

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 Silberniederschlags in NH^3 nachgewiesen werden.

Es ist noch zu erinnern, daß Chlor-, Brom-, Jod- und Cyansilber in unterschweflgs. Alkalien löslich sind; man entferne deshalb bei Gegenwart von unterschweflgs. 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 Fuchsinlösung¹⁾.

Zum Nachweise von Bromid in Alkalichlorid oder

1) 0,5 g reinstes Diamantfuchsin werden in $\frac{1}{2}$ l destilliertem Wasser unter schwachem Erwärmen gelöst, die Lösung filtriert und mit einer Lösung von 3,9 g schwefliger Säure (SO^2) in $\frac{1}{2}$ l Wasser gemischt; der Gehalt der Lösung an schwefliger Säure ist jodometrisch festzuhalten. — Oder man löst einerseits 1 g Diamantfuchsin in 800 cc Wasser, andererseits 10 g Natriumbisulfit in 100 cc Wasser, mischt beide Lösungen, 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 Filtrierpapierstreifen¹⁾. 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.

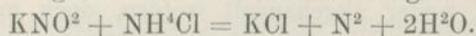
Der Nachweis von HJ, HBr und HCl wäre mittelst Chlorwassers, resp. durch Destillation mit $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$ und H^2SO^4 zu führen. Der Nachweis von Salzsäure kann durch Behandeln des Silberniederschlags mit H^2SO^4 geführt werden, vgl. vorige Seite (AgCN) u. pag. 120. — Soll neben Ferro- 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:



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. *76 wieder entfernen durch Hg 404*

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.