

# Chemisches Praktikum für Mediziner

Von

**Dr. habil. Wilhelm Hurka**

Assistent am Medizinisch-chemischen Institut  
der Universität Graz

Mit 2 Abbildungen



**Springer-Verlag Wien GmbH**

**1942**

# Chemisches Praktikum für Mediziner

Von

**Dr. habil. Wilhelm Hurka**

Assistent am Medizinisch-chemischen Institut  
der Universität Graz

Mit 2 Abbildungen



Springer-Verlag  
Wien GmbH 1942

ISBN 978-3-662-27764-5      ISBN 978-3-662-29259-4 (eBook)  
DOI 10.1007/978-3-662-29259-4

Alle Rechte, auch das der Übersetzung in fremde  
Sprachen, vorbehalten.

Copyright Springer-Verlag Wien 1942

Ursprünglich erschienen bei Springer-Verlag OHG, Vienna 1942

## Geleitwort.

Das Bedürfnis nach einer gedruckten Anleitung zu den chemischen Übungen für Mediziner hat sich besonders in den letzten Jahren stark bemerkbar gemacht, seitdem die Übungszeit auf nur drei Stunden wöchentlich herabgesetzt wurde und trotzdem der zu behandelnde Übungsstoff nicht wesentlich gekürzt werden konnte. Dazu kommt, daß die Zahl der nichtdeutschen Studenten aus dem Auslande, namentlich aus den Südost-Staaten beträchtlich ansteigt und diese Hörer gerade im ersten Studienjahr, in dem sie häufig noch mit Sprachschwierigkeiten zu kämpfen haben, einer solchen Anleitung zur erfolgreichen Durchführung der Übungsaufgaben bedürfen. Wenn auch chemische Praktika für Mediziner bereits in größerer Zahl vorhanden sind, habe ich die Absicht meines Assistenten Dr. HURKA, eine solche Anleitung für die chemischen Übungen am Grazer Medizinisch-chemischen Institut herauszugeben, begrüßt und unterstützt; denn es konnte der Stoff dabei so behandelt werden, wie er sich seit vielen Jahren bei unseren chemischen Übungen als praktisch und für den Mediziner als ersprießlich erwiesen hat. Der Verfasser konnte sich dabei auf die Erläuterungsvorlesungen stützen, die zu jeder Übung gehalten werden und die langjährigen Erfahrungen gut verwerten, die wir beim Unterricht der Mediziner aus Chemie gesammelt haben. Diese Erfahrungen waren auch der Anlaß, einige grundlegende theoretische Kapitel aus der allgemeinen und physikalischen Chemie dem speziellen Stoff voranzustellen, die für das Verständnis der chemischen Reaktionen unentbehrlich sind. Diese werden in der theoretischen Vorlesung des ersten Semesters zwar vorgetragen, sind aber von den Studenten meistens noch nicht gelernt oder schon wieder vergessen worden. Entsprechend der großen Bedeutung der maßanalytischen Methoden für das klinische und biochemische Laboratorium legen wir auf diese Übungen besonderen Wert. Daher ist auch der Abschnitt über die Maßanalyse etwas ausführlicher behandelt, als dies in ähnlichen Anleitungen üblich ist. Wegen Zeitmangel wird allerdings der größere Teil dieser Aufgaben im physiologisch-chemischen Praktikum ausgeführt, das ebenfalls an meinem Institut abgehalten wird.

So möchte ich denn der Erwartung Ausdruck geben, daß das Büchlein dazu beitrage, dem Mediziner die chemischen Reaktionen verständlicher zu machen und die Durchführung der chemischen Übungen zu erleichtern.

H. Lieb.

## Vorwort.

Dieses Büchlein wurde in der Absicht geschrieben, dem Studenten das Mitschreiben bei der Übungsvorlesung zu ersparen bzw. die Übungsvorlesung teilweise zu ersetzen. Der allgemeine Teil enthält eine kleine, willkürliche Auswahl einiger wichtiger chemisch-physikalischer Kapitel. Bei der Bearbeitung dieses Abschnittes wurde Wert auf einfachste Darstellung gelegt. Der anorganische Teil enthält die üblichen Reaktionen der Elemente und es soll durch sie der Mediziner nicht etwa zu einem Analytiker herangebildet werden. Diese Übungen sollen lediglich zur Vertiefung der Kenntnisse in Chemie und zur Aneignung einer gewissen Fertigkeit im Experimentieren dienen. Im übrigen mußte eine möglichst knappe Darstellung gewählt werden, weshalb einzelne Reaktionen, sowie einige für den Mediziner analytisch weniger wichtige Elemente, wie z. B. Cobalt und Nickel nicht aufgenommen wurden.

Im organischen Teil wurden nur einige Grundkörper behandelt, während die Versuche mit physiologisch wichtigen Verbindungen in einem besonderen Büchlein besprochen werden. Von der Maßanalyse gilt, daß bei einfachster Darstellung die größtmögliche Knappheit gewahrt wurde.

Die Benennung der chemischen Verbindungen wurde nach den Richtsätzen der internationalen Union für Chemie, Paris 1940 (vgl. Oest. Chemiker-Ztg. **45**, 16 (1942) durchgeführt. Trivialnamen wurden nur in Ausnahmefällen gebracht. Ich vertrete den Gedanken, daß dem Studenten durch eine einheitliche Nomenklatur das Studium der Chemie wesentlich erleichtert wird. Daher sollten in modernen Lehrbüchern die alten Namen endgültig verschwinden.

Ich möchte es nicht versäumen, auch an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. LIEB meinen Dank für das stete Interesse und die kritische Durchsicht des Manuskriptes auszusprechen.

Graz, im September 1942.

**W. Hurka.**

# Inhaltsverzeichnis.

## A. Allgemeine Vorbemerkungen.

1. Das Wasser und elektrolytische Dissoziation . . . . .	1
2. Säuren . . . . .	1
3. Basen . . . . .	2
4. Stärke einer Säure . . . . .	2
5. Salze . . . . .	3
6. Ampholyte . . . . .	5
7. Massenwirkungsgesetz . . . . .	5
8. Eigendissoziation des Wassers . . . . .	7
9. Salzhydrolyse . . . . .	7
10. $-\log [H^+] = \text{pH}$ . . . . .	9
11. Puffer . . . . .	11
12. Oxydation und Reduktion . . . . .	13

## B. Anorganischer Teil.

I. Anionen . . . . .	15
1. Salzsäure . . . . .	15
2. Bromwasserstoffsäure . . . . .	16
3. Jodwasserstoffsäure . . . . .	17
4. Fluorwasserstoffsäure . . . . .	18
5. Schwefelsäure . . . . .	18
6. Salpetersäure . . . . .	20
7. Salpetrige Säure . . . . .	21
8. Phosphorsäure . . . . .	22
9. Kohlensäure . . . . .	23
10. Schwefelwasserstoffsäure . . . . .	24
11. Schweflige Säure . . . . .	25
12. Thioschwefelsäure . . . . .	27
13. Cyanwasserstoffsäure . . . . .	28
14. Thiocyanwasserstoffsäure . . . . .	29
15. Hexacyanoeisen(II)-säure . . . . .	29
16. Hexacyanoeisen(III)-säure . . . . .	30
17. Borsäure . . . . .	30
18. Essigsäure . . . . .	31
19. Oxalsäure . . . . .	32
20. Weinsäure . . . . .	33
II. Kationen . . . . .	34
a) Salzsäuregruppe . . . . .	34
1. Silber . . . . .	34
2. Blei . . . . .	35
3. Quecksilber (I) . . . . .	37

## VI

b) Schwefelwasserstoffgruppe . . . . .	38
I. Kupfergruppe . . . . .	39
1. Quecksilber (II) . . . . .	39
2. Kupfer . . . . .	40
3. Wismut . . . . .	41
4. Cadmium . . . . .	42
II. Arsengruppe . . . . .	42
1. Arsen . . . . .	42
2. Antimon . . . . .	44
3. Zinn . . . . .	45
c) Ammoniumsulfidgruppe . . . . .	47
1. Eisen . . . . .	47
2. Zink . . . . .	48
3. Aluminium . . . . .	49
4. Mangan . . . . .	50
5. Chrom . . . . .	51
d) Erdalkaligruppe . . . . .	52
1. Magnesium . . . . .	52
2. Calcium . . . . .	53
3. Barium . . . . .	53
e) Alkaligruppe . . . . .	54
1. Natrium . . . . .	54
2. Kalium . . . . .	54
3. Ammonium . . . . .	55
f) Analysengang . . . . .	55
1. Auffindung der Kationen . . . . .	55
2. Prüfung auf Anionen . . . . .	59

### C. Organischer Teil.

1. Kohlenstoff . . . . .	63
2. Wasserstoff . . . . .	63
3. Stickstoff . . . . .	63
4. Schwefel . . . . .	64
5. Halogen . . . . .	64
6. Alkohole . . . . .	64
7. Aldehyde . . . . .	66
8. Ketone . . . . .	67
8. Säuren . . . . .	67
10. Benzol . . . . .	71
11. Phenole . . . . .	71
12. Salizylsäure . . . . .	72
13. Nitroverbindungen . . . . .	72
14. Amine . . . . .	73
15. Organische Halogenverbindungen . . . . .	75

### D. Quantitative Analyse.

Maßanalytische Verfahren . . . . .	77
a) Begriffsbildung . . . . .	78
1. Konzentration . . . . .	78
2. Prozentgehalt . . . . .	78

3. Umrechnung . . . . .	78
4. Normallösungen . . . . .	78
5. Ursubstanz . . . . .	79
6. Näherungsverfahren . . . . .	79
7. Faktor . . . . .	79
8. Indikatoren . . . . .	80
b) Acidimetrie . . . . .	82
1. Verdünnte Schwefelsäure . . . . .	82
2. Magensaft . . . . .	84
3. Natriumcarbonat . . . . .	84
4. Natriumcarbonat neben Natriumhydroxyd . . . . .	85
c) Jodometrie . . . . .	85
1. Bromwasser . . . . .	86
2. Wasserstoffperoxyd . . . . .	87
3. Schwefelwasserstoff . . . . .	87
4. Natriumarsenit . . . . .	87
5. Aceton . . . . .	87
d) Manganometrie . . . . .	88
1. Ammoniumoxalat . . . . .	89
2. Wasserstoffperoxyd . . . . .	90
<b>Sachverzeichnis . . . . .</b>	<b>91</b>

## VIII

### Ausrüstungsgegenstände, die der Hörer braucht.

12 Reagensgläser (160 × 16 mm).	1 Reagensglasbürste.
1 Uhrglas.	1 Paket Filter, Durchmesser 9 cm.
1 Abdampfschale (6—7 cm).	2 Magnesiastäbchen.
1 Glasstab.	1 Fläschchen mit Silbernitrat-
1 Glasschaufel (Metallspatel).	lösung (5%ig).

### Regeln für das Arbeiten im Laboratorium.

1. Die Reagensflaschen sind stets wieder in der richtigen Reihenfolge aufzustellen (vgl. S. IX). Gleich nach der Entnahme des Reagens ist die Flasche auf den richtigen Platz zurückzugeben. Einmal aus einer Flasche entnommenes Reagens darf niemals in diese zurückgegossen werden.

2. Die Stopfen der Flaschen dürfen nicht mit der Schliff-Fläche auf den Arbeitsplatz gelegt werden.

3. Flaschen aus dem allgemeinen Reagenssatz dürfen nicht auf den Arbeitsplatz gebracht werden. Die Reagensentnahme hat stets an Ort und Stelle zu erfolgen.

4. Für Proben ist in der Regel nie mehr als 1 cm<sup>3</sup> Reagens zu verwenden. Der Zusatz des Reagens zu der Probe soll tropfenweise erfolgen. Ausnahmen werden besonders angegeben. Von festen Reagenzien ist stets etwa eine Spatelspitze zu verwenden.

5. Bei chemischen Arbeiten ist stets destilliertes Wasser und nicht Leitungswasser zu verwenden. Mit destilliertem Wasser ist sparsam umzugehen. Es ist in einer Spritzflasche aufzubewahren. Mit ätzenden Stoffen (konz. Säure und Lauge) ist vorsichtig umzugehen.

6. Leer gewordene Flaschen sind auf den Arbeitsplatz zu stellen, da sie während der Übungszeit nicht nachgefüllt werden.

7. Bei Nichtgebrauch des Bunsenbrenners ist dieser stets auf die Sparflamme umzuschalten.

8. Abfälle jeder Art müssen in die dafür bestimmten Abfallkisten gegeben werden. Sie sind keineswegs in die Wasserleitungsmuschel zu werfen.

9. Vor dem Verlassen des Arbeitsplatzes ist dieser sorgfältig aufzuräumen. Der Gas- und der Wasserleitungshahn sind zu schließen. Sämtliche Geräte sind in dem Kasten unter dem Arbeitstisch zu verwahren.

10. Die Benutzung der maßanalytischen Geräte ist an eine besondere Erlaubnis gebunden.

### Reihenfolge der Reagenzien auf den Arbeitsplätzen.

Lackmuspapier blau und rot.	
Eisen(II)-sulfat (fest) . . . . .	$\text{FeSO}_4$
Kaliumhexacyanoferrat(III)	
(Rotes Blutlaugensalz) (fest) . . . . .	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
Natriumcarbonat (fest) . . . . .	$\text{Na}_2\text{CO}_3$
Natriumnitrat (fest) . . . . .	$\text{NaNO}_3$
Salzsäure konz. . . . .	$\text{HCl}$
Salzsäure verd. . . . .	$\text{HCl}$
Salpetersäure konz. . . . .	$\text{HNO}_3$
Salpetersäure verd. . . . .	$\text{HNO}_3$
Schwefelsäure konz. . . . .	$\text{H}_2\text{SO}_4$
Schwefelsäure verd. . . . .	$\text{H}_2\text{SO}_4$
Essigsäure . . . . .	$\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$
Ammoniak . . . . .	$\text{NH}_3$
Ammoniumchlorid . . . . .	$\text{NH}_4\text{Cl}$
Ammoniumcarbonat . . . . .	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
Ammoniumoxalat . . . . .	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$
Ammoniumsulfid (gelb) . . . . .	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$
Natronlauge. . . . .	$\text{NaOH}$
Natriumcarbonat . . . . .	$\text{Na}_2\text{CO}_3$
Natriumhydrogenphosphat . . . . .	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$
Kaliumpyrochromat . . . . .	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
Kaliumhexacyanoferrat(II)	
(Gelbes Blutlaugensalz) . . . . .	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
Kaliumthiocyanat . . . . .	$\text{KSCN}$
Magnesiumsulfat. . . . .	$\text{Mg}_2\text{SO}_4$
Calciumhydroxyd (Kalkwasser) . . . . .	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
Calciumsulfat (Gipswasser) . . . . .	$\text{CaSO}_4$
Bariumchlorid . . . . .	$\text{BaCl}_2$
Bariumnitrat . . . . .	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
Eisen(III)-chlorid . . . . .	$\text{FeCl}_3$
Quecksilber(I)-nitrat . . . . .	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$
Quecksilber(II)-chlorid . . . . .	$\text{HgCl}_2$
Bleiacetat. . . . .	$\text{PbAc}_2$
Kupfer(II)-sulfat . . . . .	$\text{CuSO}_4$

### Reagenzien, die auf den allgemeinen Plätzen stehen.

Aluminiumsulfat. . . . .	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
Ammoniumchlorid (fest) . . . . .	$\text{NH}_4\text{Cl}$
Ammoniummolybdat . . . . .	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$
Antimonchlorid . . . . .	$\text{SbCl}_3$

Bariumhydroxyd (Barytwasser) . . .	$\text{Ba}(\text{OH})_2$
Bariumcarbonat . . . . .	$\text{BaCO}_3$
Blei(IV)-oxyd . . . . .	$\text{PbO}_2$
Mangan(IV)-oxyd, Braunstein . . .	$\text{MnO}_2$
Natriumtetraborat (Borax) . . . . .	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$
Bromwasser . . . . .	$\text{Br}_2$
Cadmiumsulfat . . . . .	$\text{CdSO}_4$
Calciumcarbonat. . . . .	$\text{CaCO}_3$
Calciumchlorid. . . . .	$\text{CaCl}_2$
Calciumoxyd . . . . .	$\text{CaO}$
Chlorwasser . . . . .	$\text{Cl}_2$
Cobalt(II)-nitrat . . . . .	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$
Chloroform . . . . .	$\text{CHCl}_3$
Jod-Jodkalium (Lugolsche Lösung). .	$\text{KJ} \cdot \text{J}_2$
Kaliumcyanid . . . . .	$\text{KCN}$
Kaliumbromid. . . . .	$\text{KBr}$
Kaliumchlorat . . . . .	$\text{KClO}_3$
Kaliumchrom(III)-sulfat . . . . .	$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$
Kaliumjodid . . . . .	$\text{KJ}$
Kaliumnitrat . . . . .	$\text{KNO}_3$
Kaliumhydrogensulfat . . . . .	$\text{KHSO}_4$
Kaliumpermanganat . . . . .	$\text{KMnO}_4$
Kaliumantimoniat . . . . .	$\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$
Kupfer(II)-oxyd . . . . .	$\text{CuO}$
Magnesiumsulfat. . . . .	$\text{MgSO}_4$
Natriumacetat. . . . .	$\text{CH}_3 \cdot \text{COONa}$
Natriumammoniumhydrogenphosphat	$\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$
Natriumarseniat . . . . .	$\text{Na}_3\text{AsO}_4$
Natriumarsenit . . . . .	$\text{Na}_3\text{AsO}_3$
Natriumchlorid . . . . .	$\text{NaCl}$
Natriumnitrit . . . . .	$\text{NaNO}_2$
Natriumpentacyanomomonitroso- ferrat(III) (Natriumnitroprussid). .	$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$
Natriumthiosulfat . . . . .	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
Oxalsäure. . . . .	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
Natrium-Kaliumtartrat (Seignette- salz) . . . . .	$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$
Stärke . . . . .	$(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5)_n$
Weinsäure . . . . .	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$
Wismut(III)-nitrat . . . . .	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$
Zinn(II)-chlorid . . . . .	$\text{ZnSO}_4$
Zinksulfat . . . . .	$\text{SnCl}_2$

# A. Allgemeine Vorbemerkungen.

## 1. Das Wasser und elektrolytische Dissoziation.

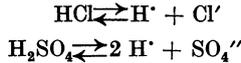
Alle Reaktionen, die in diesem Büchlein gezeigt werden, gehen in wäßriger Lösung vor sich. Es soll daher die kleine Auswahl theoretischer Grundlagen mit einer Betrachtung des Wassers begonnen werden. Läßt man den elektrischen Strom auf ganz reines Wasser einwirken, so sieht man, daß das Wasser den elektrischen Strom praktisch nicht leitet. Da die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen an *Ionen* geknüpft ist, muß man daraus folgern, daß im chemisch reinen Wasser keine Ionen vorhanden sind. Löst man im Wasser *Elektrolyte* auf, so sieht man, daß diese Stoffe das Wasser leitend machen. *Wir definieren daher Elektrolyte als Stoffe, die in Wasser gelöst, dieses leitend machen.* Zu den Elektrolyten gehören *Säuren, Basen und Salze*. Diesen Zerfall der Elektrolyte in Ionen bezeichnen wir als

**Elektrolytische Dissoziation** (ARRHENIUS 1887). Man unterscheidet zwei Arten von Ionen: *Anionen*, die selbst *negativ* geladen sind und daher bei Stromeinwirkung an die *Anode* wandern und *Kationen*, die selbst *positiv* geladen sind und unter dem Einfluß des elektrischen Stromes an die *Kathode* wandern. Das Bestehen negativer und positiver Teilchen nebeneinander, setzte nach Aufstellung der Theorie der elektrolytischen Dissoziation dem Verständnis derselben große Hindernisse entgegen. Man konnte sich nicht vorstellen, daß die Teilchen trotz Vorhandensein großer Anziehungskräfte *getrennt existenzfähig* sein können. Die Ursache, daß sich die entgegengesetzt geladenen Teilchen nicht mehr vereinigen, liegt in der Ausbildung einer *Wasserhülle*, Hydrathülle, die die Ionen umgibt. Diese Hülle und das noch vorhandene freie Wasser verhindern, daß sich die Ionen vereinigen. (Über die Eigendissoziation des Wassers vgl. S. 7.)

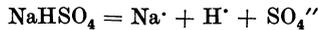
## 2. Säuren.

**Definition.** *Säuren sind Wasserstoffverbindungen, die durch Metall ersetzbare Wasserstoff-Atome enthalten und in wäßriger Lösung als Kationen nur Wasserstoffionen abspalten.* Die Salzsäure

bzw. die Schwefelsäure, als Beispiele, sind in wäßriger Lösung nach folgenden Gleichungen zerfallen.



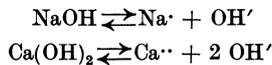
Nach der eben gegebenen Definition darf man einen Stoff, der in wäßriger Lösung sauer reagiert, beispielsweise blaues Lackmuspapier rötet, nicht als Säure bezeichnen. Denn eine wäßrige Lösung von Natriumhydrogensulfat,  $\text{NaHSO}_4$ , reagiert ebenfalls sauer, entspricht aber nicht der Definition einer Säure, da es als Kationen nicht nur Wasserstoffionen, sondern auch Natriumionen abspaltet. Das zeigt am besten die nachfolgende Dissoziationsgleichung des Natriumhydrogensulfats.



Die Säuren werden nach der Anzahl der durch Metall *ersetzbaren Wasserstoffatome* in einbasische, zweibasische, dreibasische und mehrbasische Säuren eingeteilt. ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , usw.)

### 3. Basen.

**Definition.** *Basen sind Hydroxylverbindungen, die mit Säuren Salze geben und in wäßriger Lösung als Anionen nur Hydroxylionen ( $\text{OH}^{\cdot}$ -Ionen) abspalten.* Natronlauge, bzw. Calciumhydroxyd sind beispielsweise in wäßriger Lösung nach folgenden Gleichungen zerfallen.



Wie bei den Säuren gilt auch hier, daß nicht alle Körper, die basisch reagieren, Basen sein müssen. Nach der Anzahl der vorhandenen Hydroxylgruppen teilt man die Basen in einsäurige, zweisäurige und mehrsäurige Basen ein. ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  usw.)

### 4. Stärke einer Säure.

Die Stärke einer Säure hängt davon ab, wieviel Wasserstoffionen *abgespalten* werden und nicht wieviel Wasserstoffionen *abspaltbar* sind. Die Salzsäure hat z. B. nur *ein* abspaltbares Wasserstoffion und ist eine sehr starke Säure, weil sie zu hundert Prozent nach der vorher angegebenen Gleichung in Wasserstoffionen und Chlorionen zerfällt. Die Phosphorsäure besitzt *drei* abspaltbare Wasserstoffionen, ist aber nur eine mittelstarke Säure. Von den drei abspaltbaren Wasserstoffionen wird nur ein kleiner Teil abgespalten. Man spricht von einem geringen *Dissoziationsgrad* und demgemäß von einer kleinen *Wasserstoffionenkonzentration*. Nach

der Größe des Dissoziationsgrades teilt man die Säuren in drei Gruppen ein.

1. Starke Säuren, Dissoziationsgrad 100%.
2. Mittelstarke Säuren, Dissoziationsgrad 1—99%.
3. Schwache Säuren, Dissoziationsgrad unter 1%.

Tabelle 1.

Starke Säuren.	Schwache Säuren.
Salzsäure HCl	Essigsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$
Schwefelsäure $\text{H}_2\text{SO}_4$	Kohlensäure $\text{H}_2\text{CO}_3$
Salpetersäure $\text{HNO}_3$	Schwefelwasserstoff $\text{H}_2\text{S}$
	Blausäure HCN
Mittelstarke Säuren.	Borsäure $\text{H}_3\text{BO}_3$
Phosphorige Säure $\text{H}_3\text{PO}_3$	Arsenige Säure $\text{H}_3\text{AsO}_3$
Schwefelige Säure $\text{H}_2\text{SO}_3$	Zinnsäure $\text{H}_2\text{SnO}_3$
Phosphorsäure $\text{H}_3\text{PO}_4$	Wasserstoffperoxyd $\text{H}_2\text{O}_2$
Arsensäure $\text{H}_3\text{AsO}_4$	Aluminiumhydroxyd $\text{H}_3\text{AlO}_3$
Salpetrige Säure $\text{HNO}_2$	
Fluorwasserstoff $\text{H}_2\text{F}_2$	

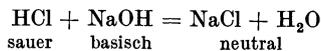
Für Basen gilt das Gleiche. Die Stärke einer Base wird durch die *Anzahl* der abgespaltenen Hydroxylionen bestimmt. Natronlauge, Kalilauge sind starke Basen, Ammoniak ist eine schwache Base.

### 5. Salze.

Salze sind Verbindungen, die sich von einer Säure dadurch ableiten lassen, daß man in dieser ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Metall ersetzt.

Säure	Salz
HCl	NaCl
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{KHSO}_4$
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{K}_2\text{SO}_4$
HCN	KCN

Man kann praktisch ein Salz dadurch erhalten, daß man eine Säure mit einer Base *neutralisiert*. Eine derartige Reaktion verläuft nach folgendem Schema:



Ein Mol Säure und ein Mol Base vereinigen sich unter Austritt von einem Mol Wasser zu einem Mol Salz. Die Vereinigung erfolgt im Verhältnis ihrer Äquivalentgewichte.

Man unterscheidet mehrere Arten von Salzen.

- |                   |                                 |
|-------------------|---------------------------------|
| 1. Neutrale Salze | } Einfache oder typische Salze. |
| 2. Saure Salze    |                                 |
| 3. Basische Salze |                                 |
| 4. Doppelsalze    |                                 |
| 5. Komplexsalze   |                                 |

**Neutrale Salze.** Sind alle ersetzbaren Wasserstoffatome einer Säure durch ein Metall ersetzt, so spricht man unabhängig von der Reaktion der wäßrigen Lösung dieses Salzes (sauer, basisch oder neutral) von einem Neutralsalz ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCN}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ).

**Basische Salze.** Sind in einer Base nicht alle Hydroxylgruppen durch Säurereste ersetzt, so spricht man unabhängig von der Reaktion der wäßrigen Lösung dieses Salzes von einem basischen Salz ( $\text{Zn}[\text{OH}]\text{NO}_3$ ,  $\text{Sb}[\text{OH}]_2\text{Cl}$ ). Diese Salze geben leicht Wasser ab und gehen in ihre anhydrischen Verbindungen über. Z. B.  $\text{Sb}(\text{OH})_2\text{Cl}$  in  $\text{SbOCl}$ .

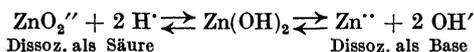
**Doppelsalze und Komplexsalze.** Lagert sich eine Salzmolekel, gleichgültig ob diese in wäßriger Lösung ist oder nicht, an eine andere Salzmolekel an, so können zwei verschiedene Arten von Verbindungen entstehen, die man nach ihrem Verhalten in wäßriger Lösung als Doppel- bzw. Komplexsalze bezeichnet.

**Doppelsalze.** Die wäßrige Lösung eines derartigen Salzes verhält sich chemisch so, als ob beide Salze *nebeneinander* vorhanden wären. Z. B. bekommt man beim Auflösen von Alaun, einem Doppelsalz, das aus einer Kaliumsulfatmolekel und einer Aluminiumsulfatmolekel besteht und mit 24 Molekeln Kristallwasser anfällt ( $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2[\text{SO}_4]_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ ) die Reaktionen des Kalium-, des Aluminium- und des Sulfations. Beim Eindampfen der Lösung kristallisieren die beiden Salze als *einheitliches* Produkt aus.

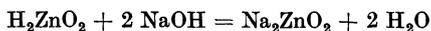
**Komplexsalze.** Die wäßrige Lösung eines derartigen Salzes enthält *nicht mehr alle Ionen* der Salze, aus denen es sich aufbaut, sondern *neue*, für das Komplexsalz *charakteristische* Ionen. Diese neuen Ionen, *Komplexionen*, besitzen andere chemische und physikalische Eigenschaften. Sie sind durch *Farbe* und häufig auch durch die *Zahl der Ladungen*, sowie durch den *Ladungssinn* (positiv oder negativ) von den sie aufbauenden Salzen verschieden. Das normale typische Salz des dreiwertigen Eisens, das Eisen(III)-chlorid ( $\text{FeCl}_3$ ) ist in wäßriger Lösung *rotbraun* gefärbt und gibt mit *Natronlauge* einen *Niederschlag* von Eisen(III)-hydroxyd ( $\text{Fe}[\text{OH}]_3$ ). Die *komplexe* Eisen(III)-Verbindung  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  gibt mit *Natronlauge* *keinen Niederschlag* und besitzt eine *andere Farbe*. Während im normalen Salz das *Eisen an der Kathode* abgeschieden wird, wandert das Eisen *im Komplexsalz an die Anode*. Es enthält das Eisen nicht als Eisen(III)-ion.

## 6. Ampholyte.

**Definition.** *Ampholyte sind Stoffe, die sowohl mit Säuren als auch mit Basen Salze bilden können.* Sie müssen demnach saure und basische Natur zugleich besitzen. Zu dieser Definition sei folgendes Beispiel gebracht. Zinkhydroxyd  $\text{Zn(OH)}_2$ , kann einerseits als Base, andererseits als Säure reagieren.



Bei der Formulierung der Reaktion mit einer Base, schreibt man das Zinkhydroxyd am besten in der Form auf, wie man es bei einer Säure gewöhnt ist.



Man erhält auf diese Weise bei der Einwirkung von Natronlauge auf Zinkhydroxyd, Natriumzinkat und Wasser.

Man führe dieselbe Formulierung für  $\text{Pb(OH)}_2$ ,  $\text{Al(OH)}_3$  und  $\text{Sn(OH)}_2$  durch.

## 7. Massenwirkungsgesetz.

Das M. W. G. von GULDBERG und WAAGE besagt in Worten folgendes: Das Produkt aus den molaren Konzentrationen der reagierenden Stoffe der einen Seite einer chemischen Gleichung, gebrochen durch das Produkt aus den molaren Konzentrationen der reagierenden Stoffe der anderen Seite einer chemischen Gleichung, ist im Gleichgewicht konstant. Diese Konstante heißt *Gleichgewichtskonstante* ( $K$ ) und wird, weil sie für eine bestimmte Temperatur gilt, als Reaktionsisotherme bezeichnet.

Das M. W. G. besitzt noch eine Erweiterung, die folgendes besagt: Treten von ein und derselben Molekelart zwei, drei oder  $n$  Molekeln in die Reaktion ein, so wird die Konzentration dieser Molekeln in die 2., 3. oder  $n^{\text{te}}$  Potenz erhoben. Als Beispiel betrachten wir die Reaktion zwischen Wasserstoff und Jod.

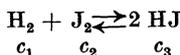
Bringt man Wasserstoff und Jod zur Reaktion, so bildet sich Jodwasserstoff. Ein Teil des gebildeten Jodwasserstoffs zerfällt aber wieder in Jod und Wasserstoff. Ist die *Bildungsgeschwindigkeit* (Reaktionsgeschwindigkeit) von Jodwasserstoff größer als der Zerfall von Jodwasserstoff, so verläuft die Reaktion von links nach rechts.

Da aber alle chemischen Reaktionen immer zu einem Gleichgewicht führen, so wird sich bei einer bestimmten Temperatur ein Zustand einstellen, bei dem in der Zeiteinheit gleichviel Jodwasserstoff gebildet wird, als Jodwasserstoff zerfällt. Man sieht daraus, daß man in einem chemischen Gleichgewicht kein *ruhen-*

des, sondern ein *dynamisches Gleichgewicht* vor sich hat. Man darf daher ein chemisches Gleichgewicht nicht etwa mit einem Pendel vergleichen, das nach einigen Schwingungen in seine Ruhelage zurückkehrt und dort unbeweglich verharret, es soll vielmehr folgender einfacher Vergleich den Ausdruck dynamisches Gleichgewicht näher beleuchten.

Bewegt sich jemand auf einem Rollteppich entgegengesetzt der Laufrichtung desselben, so gibt es einen Punkt, an dem die Geschwindigkeit, mit der sich der Betreffende und der Teppich bewegen, *gleich groß* ist. Der Betreffende bleibt dann trotz der Eigenbewegung an derselben Stelle stehen.

Für die mathematische Formulierung dieser Reaktion betrachte man die Reaktionsgleichung.



Die beiden Pfeile zeigen an, daß es sich hier um eine Gleichgewichtsreaktion handelt. Bei manchen Reaktionen ist dieses Gleichgewicht ganz auf die rechte Seite verschoben, so daß man praktisch von einem vollständigen Ablauf der Reaktion sprechen kann. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn ein Reaktionspartner auf der rechten Seite entweder als Gas entweicht, oder als unlöslicher Niederschlag ausfällt. Z. B. die Reaktion zwischen Natriumcarbonat und Salzsäure. Nach dem M. W. G. gilt, wenn für die Gleichgewichtskonzentrationen von  $\text{H}_2$   $c_1$ , und  $\text{J}_2$   $c_2$  und von  $\text{HJ}$   $c_3$  einsetzt, folgende Gleichung

$$\frac{c_1 \cdot c_2}{c_3^2} = K$$

In anderer Form kann man die M. W. G.-Gleichung auch schreiben.

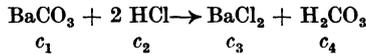
$$\frac{[\text{H}_2] \cdot [\text{J}_2]}{[\text{HJ}]^2} = K$$

Zum Zeichen, daß es sich hier um Konzentrationen handelt, setzt man die Molekelart in eckige Klammer. Unter dem Ausdruck Konzentration ( $c$ ) versteht man hier  $n$  Molekeln (in Gramm) pro Liter,

$$c = \frac{n}{\text{Liter}}$$

Ändert man z. B. im Gleichgewicht die Konzentration von  $\text{H}_2$ , so müssen sich auch die beiden anderen Konzentrationen ändern, denn  $K$  muß immer konstant bleiben.

Eine praktische Anwendung des M. W. G. zeigt z. B. die Auflösung von Bariumcarbonat durch Salzsäure.



Nach dem M. W. G. gilt:

$$\frac{c_1 \cdot c_2^2}{c_3 \cdot c_4} = K$$

Man sieht, daß Bariumcarbonat durch Salzsäure aufgelöst wird und hiebei Bariumchlorid und Kohlensäure gebildet werden. Die Reaktion würde zu einem Gleichgewicht führen. Dieses Gleichgewicht wird jedoch dadurch *gestört*, daß die Kohlensäure nach der Reaktion  $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  zerfällt, d. h., die gebildete  $\text{H}_2\text{CO}_3$  verschwindet aus dem System. Dadurch wird  $c_4$  *verkleinert*, da aber  $K$  konstant bleiben muß, muß sich  $c_3$  *vergrößern* und die Reaktion schreitet von links nach rechts weiter fort. Durch dauernde *Störung* dieses Gleichgewichtes kommt es schließlich dazu, daß das Bariumcarbonat *vollständig* von der Salzsäure aufgelöst wird. Die Reaktion geht daher vollständig zu Ende. Überlege das M. W. G. am Beispiel der Bildung von  $\text{SO}_3$  aus  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$ .

### 8. Eigendissoziation des Wassers.

Das Wasser ist *praktisch* ein Nichtleiter der Elektrizität. Bei genauer Messung zeigt es sich jedoch, daß auch reinstes Wasser den elektrischen Strom ganz *geringfügig* leitet. Vorher wurde erwähnt, daß die elektrische Leitfähigkeit im Wasser an das Vorhandensein von Ionen gebunden ist. Da das Wasser den elektrischen Strom leitet, muß man daraus folgern, daß es in geringem Maße in Ionen zerfallen ist. Man spricht von einer *Eigendissoziation des Wassers*. Sie läßt sich wie folgt formulieren.

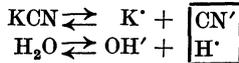


Das Wasser ist also zu einem ganz kleinen Teil in Wasserstoffionen und Hydroxylionen zerfallen. Die Eigendissoziation ist die Ursache dafür, daß manche Salze die Eigenschaften der hydrolytischen Spaltung, oder der Salzhydrolyse zeigen.

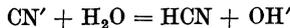
### 9. Salzhydrolyse.

Die Erscheinung der Salzhydrolyse wird an solchen Salzen beobachtet, die man sich durch Vereinigung einer *starken Säure* mit einer *schwachen Base*, bzw. einer *schwachen Säure* mit einer *starken Base* entstanden denken kann. (Genau muß es heißen: Wenn die beiden aufbauenden Komponenten bezüglich ihres Dissoziationsgrades verschieden sind.) *Die Ursache der Salzhydrolyse liegt in der Eigendissoziation des Wassers begründet.* Eine wäßrige Lösung

von Kaliumcyanid reagiert gegen Lackmus alkalisch. Wieso kommt es zu einer alkalischen Reaktion, obwohl ein Neutralsalz aufgelöst wurde? Zur Beantwortung dieser Frage betrachten wir die beiden Komponenten die das Salz aufbauen. Das sind einerseits die Blausäure, andererseits die Kalilauge. Von der Blausäure wissen wir, daß sie eine sehr schwache Säure ist; sie ist demnach in wäßriger Lösung nur zu einem kleinen Teil in Ionen zerfallen. Man kan sagen, daß sie die Tendenz hat in der undissoziierten Form zu *verharren*. Da aber andererseits die Stärke einer Säure davon abhängt, in welchem Maße sie dissoziiert, (H-Ionen abspaltet), so ergibt sich daraus die schon vorhin gemachte Feststellung, daß die Blausäure eine schwache Säure ist. Von der Kalilauge wissen wir, daß sie eine sehr starke Base ist. Sie muß daher in wäßriger Lösung praktisch vollständig dissoziiert sein. Stellt man die Dissoziationsgleichung von Kaliumcyanid und die des Wassers auf, so kann man sich die Erscheinung der Salzhydrolyse leicht erklären.

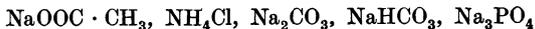


Man hat zwei Ionenpaare zur Verfügung und muß sich fragen, in welcher Weise sie sich gegenseitig beeinflussen. Man betrachtet zuerst das Ionenpaar Cyanidion und Wasserstoffion. Es ist bekannt, daß die beiden die Tendenz haben, sich zu undissoziierter Blausäure zu vereinigen. Dadurch werden die Wasserstoffionen zum Teil gleichsam entfernt. Das ist in der obigen Gleichung dadurch zum Ausdruck gebracht, daß die beiden Ionen eingerahmt sind. Die Kaliumionen und die Hydroxylionen haben keine Tendenz sich zu vereinigen. Kaliumhydroxyd ist als starke Base vollkommen dissoziiert. Betrachtet man nun das Endergebnis so sieht man, daß durch Auflösen von Kaliumcyanid Wasserstoffionen gebunden werden. Die Hydroxylionen überwiegen jetzt und die wäßrige Lösung reagiert alkalisch. Dieser Vorgang wird auch durch folgende Formulierung gut wiedergegeben.



Bei der Einwirkung von  $\text{CN}'$  auf Wasser, bildet sich undissoziierte oder wenig dissoziierte Blausäure und die Hydroxylionen werden frei. Daher die alkalische Reaktion.

**Aufgabe:** Es ist die Salzhydrolyse an folgenden Beispielen zu überlegen.



$$-\log [\text{H}^+] = p_{\text{H}}$$

### 10. $-\log [\text{H}^+] = p_{\text{H}}$ .

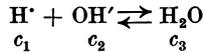
**Definition:** Das  $p_{\text{H}}$  oder der Wasserstoffexponent ist der negative Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration. Nach dieser kurzen Definition muß zunächst etwas Elementarmathematik wiederholt werden. Dies geschieht am besten durch gründliches Betrachten der folgenden Tabelle. Gleichzeitig überlege man die Zusammenhänge. Es handelt sich hierbei um Selbstverständlichkeiten, die aber erfahrungsgemäß von vielen nicht mehr beherrscht werden.

Tabelle 2.

Zahl	Potenz	pos. Logarithmus	neg. Logarithmus
1	$10^0$	0,00	0,00
10	$10^1$	1,00	-1,00
100	$10^2$	2,00	-2,00
1000	$10^3$	3,00	-3,00
100000	$10^5$	5,00	-5,00
0,1	$10^{-1}$	-1,00	+1,00
0,01	$10^{-2}$	-2,00	+2,00
0,001	$10^{-3}$	-3,00	+3,00
0,0001	$10^{-4}$	-4,00	+4,00
0,00001	$10^{-5}$	-5,00	+5,00
0,000001	$10^{-6}$	-6,00	+6,00
0,0000001	$10^{-7}$	-7,00	+7,00

Die Tabelle besagt folgendes: Es entspricht z. B. 1/10000 in Potenzen ausgedrückt  $10^{-4}$ . Der normale *positive Logarithmus* beträgt  $-4$ , der *negative Logarithmus* beträgt  $+4$ . Man erhält ihn, wenn man den positiven Logarithmus mit minus 1 multipliziert. Damit ist der Ausdruck negativer Logarithmus erklärt. Nun folgt die Erklärung des Begriffes „Konzentration“. Unter Konzentration versteht man, im Hinblick auf das  $p_{\text{H}}$ , die *Gramm Anzahl Wasserstoffionen pro Liter*. Vorteilhafterweise drückt man Konzentrationen, die kleiner als eins sind, nicht in Bruchform, sondern in Form von Potenzen aus. Da in den Gebieten, in denen uns der  $p_{\text{H}}$ -Wert interessiert, meist kleinere Wasserstoffionenkonzentrationen als 1 auftreten und der  $p_{\text{H}}$ -Wert bei Verwendung des positiven Logarithmus stets einen negativen Wert erhält, wählt man, um einen positiven Wert zu erhalten, stets den negativen Logarithmus. Ist z. B. die Wasserstoffionenkonzentration 1/1000 (0,001) g, so beträgt das in Potenzen ausgedrückt  $10^{-3}$  g. Der Wert des positiven Logarithmus beträgt  $-3$ . Bei Anwendung des negativen Logarithmus erhält man durch Multiplikation mit minus 1 den  $p_{\text{H}}$ -Wert 3.

**Ableitung des  $p_H$ -Begriffes.** Es soll in diesem Rahmen eine ganz einfache Ableitung gegeben werden, um das Verständnis dieses Begriffes zu vertiefen. Die Eigendissoziation des Wassers läßt sich bekanntlich durch folgendes Reaktionsbild veranschaulichen.



Wendet man auf diese Formulierung das M. W. G. an, so erhält man folgenden Ausdruck.

$$\frac{c_1 \cdot c_2}{c_3} = K_1 \quad \text{oder} \quad \frac{[\text{H}'] \cdot [\text{OH}']}{[\text{H}_2\text{O}]} = K_1$$

Die Eigendissoziation des Wassers ist sehr gering. Es ist in 10,000000 Liter Wasser erst 1 g Wasserstoffion vorhanden. Es bleibt daher trotz dieser Spaltung die Menge des ungespaltenen Wassers praktisch konstant. Berücksichtigt man diese Annahme so vereinfacht sich obige Gleichung, indem man  $c_3 \cdot K_1 = K$  setzt, zu dem Ausdruck

$$\text{oder} \quad \begin{aligned} c_1 \cdot c_2 &= K \\ [\text{H}'] \cdot [\text{OH}'] &= K \end{aligned}$$

Dieses  $K$  wurde bei einer Temperatur von  $22^\circ$  zu  $10^{-14}$  ermittelt. Da bei der Eigendissoziation des Wassers gleichviel Wasserstoffionen als Hydroxyionen entstehen, so ergibt sich die Wasserstoffionenkonzentration zu  $10^{-7} \text{ g}$ ; denn  $10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$ . Man sieht daraus, daß im Neutralpunkt, in dem gleichviel Wasserstoffionen als Hydroxyionen vorhanden sind, die H-Ionenkonzentration  $10^{-7} \text{ g}$  beträgt. Das  $p_H$  nimmt den Wert 7 an. Wir merken uns: *Die neutrale Reaktion einer Flüssigkeit ist durch das  $p_H = 7$  charakterisiert.*

Führt man zu Wasser z. B. durch Zusatz von Salzsäure Wasserstoffionen zu, so wird die Hydroxyionenkonzentration zurückgedrängt und die wäßrige Lösung reagiert sauer. Diese Erscheinung läßt sich durch das M. G. W. erklären. Dieses besagt in unserem Falle, daß das Produkt aus der Wasserstoffionenkonzentration und der Hydroxyionenkonzentration stets konstant sein muß. Diese Konstante beträgt bei einer Temperatur von  $22^\circ$   $10^{-14}$ . Durch die Zufuhr von Wasserstoffionen wird natürlich die H-Ionenkonzentration vergrößert. Damit  $K$  aber den Wert  $10^{-14}$  beibehalten kann, muß die OH-Ionenkonzentration geringer werden.

Die Zusammenhänge zwischen Wasserstoffionenkonzentration, Hydroxyionenkonzentration und  $p_H$  gibt das folgende Schema wieder:

Tabelle 3.

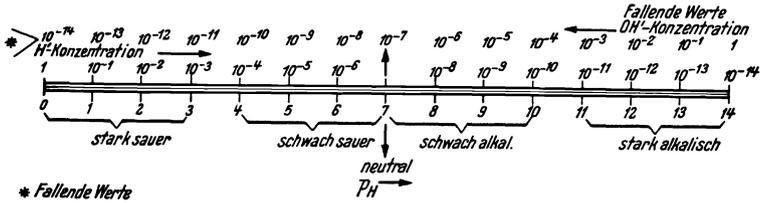


Abb. 1.

Das Schema zeigt, daß bei Werten die unter  $p_H$  7 liegen, saure Reaktion herrscht und zwar ist bei *niedrigerem*  $p_H$  die *Wasserstoffionenkonzentration größer* als bei höherem. Ferner zeigt diese Übersicht, daß bei  $p_H$ -Werten, die größer als 7 sind, die Hydroxylionenkonzentration überwiegt, es herrscht alkalische Reaktion.

Mit höherem  $p_H$ -Wert wird die Alkalität einer Lösung stärker.

### 11. Puffer.

**Definition:** *Puffer sind Stoffsysteme, die die Fähigkeit besitzen, ein bestimmtes  $p_H$  gegenüber Störungen durch H- und OH-Ionen (Laugen- oder Säurezusatz) innerhalb eines gewissen Bereichs konstant zu erhalten.*

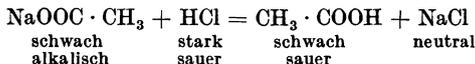
Als Pufferlösungen können theoretisch alle Salze verwendet werden, die hydrolytisch spaltbar sind. Im besonderen seien hier noch die Aminosäuren und im weiteren die Eiweißkörper erwähnt. Von den bekanntesten Puffersubstanzen seien aufgezählt:

- Natriumacetat,
- Natriumhydrogencarbonat,
- Das System primäres  
und sekundäres  
Natriumphosphat.
- Natriumcitrat.

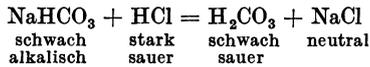
Die Pufferwirkung wollen wir uns an Hand einiger Beispiele erklären.



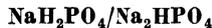
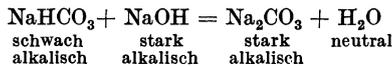
Eine wäßrige Lösung dieses Salzes reagiert infolge hydrolytischer Spaltung schwach alkalisch. Setzt man zu Natriumacetat eine starke Säure, z. B. Salzsäure zu, so wird diese in ihrer Wirkung abgepuffert.



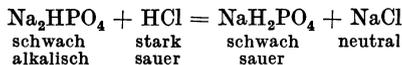
Diese Formulierung zeigt uns, daß die *starke Salzsäure* mit dem Natriumacetat unter Bildung der *schwachen Essigsäure* und des neutralen Natriumchlorids reagiert. Läßt man Natronlauge auf Natriumacetat einwirken, so kann man sich leicht ableiten, daß hier keine Reaktion eintreten kann. *Natriumacetat puffert daher nur nach der saueren Seite.*



Die Reaktionsgleichung sagt uns, daß das Natriumhydrogencarbonat die Wirkung der *starken Salzsäure* unter Bildung der *schwachen Kohlensäure* abpuffert. Während auf der linken Seite der Gleichung (vor der Reaktion) ein schwach alkalisch reagierendes Salz und die starke Salzsäure stehen, sehen wir, daß auf der rechten Seite (nach der Reaktion) die ganz schwach sauer reagierende, flüchtige Kohlensäure und ein neutral reagierendes Salz vorhanden sind. Die Wirkung der starken Salzsäure wurde demnach abgepuffert. Prüft man das Puffervermögen des Natriumhydrogencarbonats nach der alkalischen Seite, so belehrt uns die nachfolgende Gleichung, daß *dieses Salz nur gegen Säureeinwirkung puffern kann.*

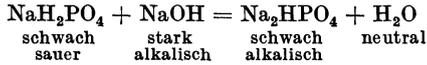


Als drittes Beispiel für die Pufferwirkung sei das System „primäres und sekundäres Natriumphosphat“ erwähnt. Das primäre Natriumphosphat reagiert infolge elektrolytischer Dissoziation ganz schwach sauer ( $p_{\text{H}} = 4,5$ ), während das sekundäre Natriumphosphat infolge hydrolytischer Spaltung schwach alkalisch reagiert ( $p_{\text{H}} = 9,5$ ). Mischt man  $1/15$  molare Lösungen primären und sekundären Alkaliphosphats z. B. im Verhältnis 6 : 4, so erhält man ein  $p_{\text{H}}$  von rund 7. Fügen wir zu diesem Puffersystem eine starke Säure hinzu, z. B. Salzsäure, so übernimmt das schwach alkalisch reagierende  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  die Abpufferung in folgender Weise:



Wir sehen auch hier sehr gut die puffernde Wirkung: Auf der linken Seite die *starke Salzsäure* (vor der Reaktion), auf der rechten Seite (nach der Reaktion) nur das schwach sauer reagierende

$\text{NaH}_2\text{PO}_4$  und das neutrale Natriumchlorid. Die Pufferung nach der alkalischen Seite gibt am besten folgendes Schema wieder:



Wir sehen, daß bei der Pufferung nach der alkalischen Seite, das primäre Phosphat eingreift. Nach der Reaktion ist nur mehr schwach alkalisch reagierendes  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und Wasser vorhanden. Die Wirkung der starken Natronlauge wurde abgepuffert. *Dieses System puffert sowohl nach der sauren als auch nach der alkalischen Seite.* Pufferbereich etwa 2,5  $\text{pH}$ -Einheiten.

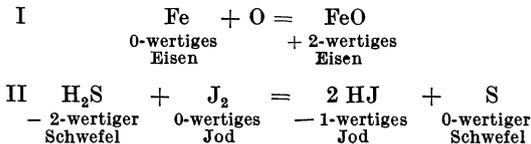
Die Aminosäuren, das sei hier nur kurz angedeutet, wirken dadurch als Puffer, daß sie sowohl eine saure Gruppe (Carboxylgruppe), als auch eine basische Gruppe (Aminogruppe) im Molekül besitzen. Bei Säurezusatz puffert die Aminogruppe, während bei Laugenzusatz die Carboxylgruppe die Wirkung der OH-Ionen abpuffert. Der Hydrogencarbonat-, der Phosphat- und der Aminosäuren- bzw. Eiweißpuffer sind die wichtigsten Systeme, die das Blut zur Konstanthaltung seines  $\text{pH}$  besitzt.

## 12. Oxydation und Reduktion.

**Definition:** Unter Oxydation versteht man:

1. Zufuhr von Sauerstoff.
2. Zufuhr positiver Ladungen.
3. Wegnahme von Wasserstoff.
4. Wegnahme von negativen Ladungen.

Zur Erklärung der eben gegebenen Definitionen dienen die folgenden Beispiele:



Reaktion I erläutert die Definitionen 1 und 2: Es finden hier einerseits *Zufuhr von Sauerstoff* (Übergang des Fe in das FeO), andererseits *Zufuhr von positiven Ladungen* (Übergang des  $\text{Fe}^{\circ}$  in das  $\text{Fe}^{+2}$ ) statt.

Reaktion II erläutert die Definitionen 3 und 4: Es finden hier einerseits *Wegnahme von Wasserstoff* (Übergang des  $\text{H}_2\text{S}$  in S),

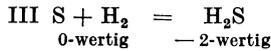
\* Die kleinen Zahlen bedeuten die Anzahl der Ladungen.

andererseits *Wegnahme von negativen Ladungen* (Übergang des  $S^{-2}$  in  $S^{\circ}$ ) statt.

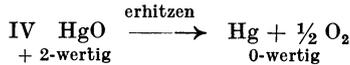
**Definition:** Unter Reduktion versteht man:

1. Zufuhr von Wasserstoff.
2. Zufuhr von negativen Ladungen.
3. Wegnahme von Sauerstoff.
4. Wegnahme von positiven Ladungen.

Folgende Beispiele erklären diese Definitionen:



Gleichung III erklärt die Definitionen 1 und 2: Es finden hier einerseits *Zufuhr von Wasserstoff* (Übergang des S in  $H_2S$ ), andererseits *Zufuhr von negativen Ladungen* (Übergang des  $S^{\circ}$  in  $S^{-2}$ ) statt.



Gleichung IV erklärt die Definitionen 3 und 4: Es finden hier einerseits *Wegnahme von Sauerstoff* (Übergang des  $HgO$  in  $Hg$ ) und andererseits *Wegnahme positiver Ladungen* (Übergang des  $Hg^{+2}$  in  $Hg^{\circ}$ ) statt.

Bei genauer Betrachtung dieser Reaktionen erkennt man, daß *Oxydations- und Reduktionsprozesse stets miteinander gekoppelt* sind.

Wenn der eine Stoff oxydiert wird, wird der andere reduziert.

- I. Oxydation des  $Fe^{\circ}$  zu  $Fe^{+2}$  und Reduktion des  $O^{\circ}$  zu  $O^{-2}$ .
- II. Oxydation des  $S^{-2}$  zu  $S^{\circ}$  und Reduktion des  $J^{\circ}$  zu  $J^{-1}$ .
- III. Reduktion des  $S^{\circ}$  zu  $S^{-2}$  und Oxydation des  $H^{\circ}$  zu  $H^{+1}$ .
- IV. Reduktion des  $Hg^{+2}$  zu  $Hg^{\circ}$  und Oxydation des  $O^{-2}$  zu  $O^{\circ}$ .

Aus den weiter oben gegebenen Gleichungen kann man erkennen, daß wie bei allen anderen, so auch bei Oxydations- und Reduktionsreaktionen, die arithmetische Summe der elektrischen Ladungen auf der einen Seite, gleich der der anderen Seite einer chemischen Gleichung sein muß, d. h. die Summe der positiven und negativen Ladungen muß stets Null ergeben. (Gesetz von der Elektronenneutralität.)

## B. Anorganischer Teil.

### I. Anionen.

#### 1. Salzsäure HCl.

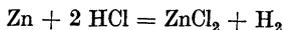
Die Salzsäure ist die wäßrige Lösung von Chlorwasserstoff und gehört zu den starken einbasischen Säuren. Salzsäure ist in wäßriger Lösung in  $H^+$ - und  $Cl^-$ -Ionen gespalten. Ihre Salze heißen Chloride.

**Löslichkeit der Chloride.** Unlöslich sind das Silberchlorid und das Quecksilber(I)-chlorid, schwerlöslich das Bleichlorid. Die Chloride der meisten anderen Metalle sind leicht löslich.

**Erhitzen von konz. Salzsäure.** Etwa 1 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure wird unter dem Abzug erhitzt. Man bemerkt das Entweichen eines farblosen, stechend riechenden Gases: *Chlorwasserstoffgas*<sup>1</sup>. Dieser Versuch zeigt, daß die Löslichkeit der Gase in Wasser mit steigender Temperatur abnimmt.

**Schwefelsäure konz.** Man mischt 1 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure mit 2 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure: *Chlorwasserstoffentwicklung*. Die konz. Schwefelsäure entzieht der Salzsäure Wasser, die zurückbleibende Lösung wird an Chlorwasserstoff *übersättigt*. Durch das Entweichen von Chlorwasserstoff trachtet das System wieder dem normalen Zustand zuzustreben. Das ist Sättigung an Chlorwasserstoff des noch bleibenden Wassers.

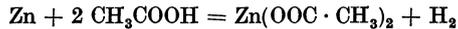
**Zink.** Ein Zinkkorn wird mit wenig konz. Salzsäure übergossen. Man bemerkt eine stürmische *Gasentwicklung*. Versucht man das entweichende Gas zu entzünden, so verbrennt es mit pfeifendem Knall. Die starke Salzsäure hat das Zink unter Bildung von Zinkchlorid und Wasserstoff rasch aufgelöst. Der Wasserstoff hat sich mit der im Reagensglas befindlichen Luft zu Knallgas gemischt. Dieses explodiert beim Anzünden.



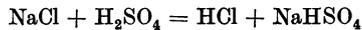
**Zink.** Zu einem Zinkkorn fügt man 2 cm<sup>3</sup> Essigsäure. Man beobachtet eine *ganz schwache Gasentwicklung*. Die Einwirkung der schwachen Essigsäure auf das Zink ist weit weniger heftig, als die Einwirkung, die man bei dem gleichen Versuch mit Salzsäure

<sup>1</sup> Das kursiv Gesetzte gibt an, was man bei der Reaktion beobachten kann.

beobachten kann. Die Essigsäure löst das Zink unter Bildung von Zinkacetat und Wasserstoff auf.

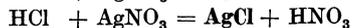
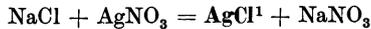


**Schwefelsäure konz.** In einem Reagensglas wird eine Spatelspitze Natriumchlorid mit 1 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure übergossen. Es entwickelt sich ein farbloses, stechend riechendes Gas, das an der Luft Nebel bildet: *Chlorwasserstoffgas*. Gleichzeitig entsteht Natriumhydrogensulfat. Die ebenfalls starke, aber viel weniger flüchtige Schwefelsäure hat den Chlorwasserstoff aus dem Natriumchlorid in Freiheit gesetzt.

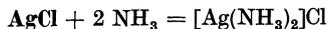


**Reaktionen auf Cl'.** Verwende: Natriumchlorid oder verd. Salzsäure.

**Silbernitrat.** In einem Reagensglas werden zu 1 cm<sup>3</sup> Salzsäure oder Natriumchloridlösung einige Tropfen Silbernitratlösung hinzugefügt: *Weißer, käsiger Niederschlag*, unlöslich in Wasser und verd. Salpetersäure, löslich in Ammoniak.



Die Löslichkeit von Silberchlorid in Ammoniak beruht auf der Bildung eines Komplexsalzes.



**Wasserleitungswasser.** 10 cm<sup>3</sup> Wasserleitungswasser werden mit etwa 0,5 cm<sup>3</sup> verd. Salpetersäure angesäuert und jetzt wenige Tropfen Silbernitrat hinzugefügt. Es tritt eine *weiße Trübung* auf, die die Anwesenheit von Chloriden im Wasserleitungswasser darlegt.

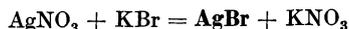
## 2. Bromwasserstoffsäure HBr.

Bromwasserstoffsäure ist eine wäßrige Lösung von Bromwasserstoff, der ein farbloses, stechend riechendes Gas darstellt. Sie ist eine starke einbasische Säure, die H' und Br' bildet. Die Salze heißen Bromide.

**Löslichkeit der Bromide.** Alle Bromide sind wasserlöslich, außer den Bromiden des I-wertigen Quecksilbers, des Silbers und des Bleis.

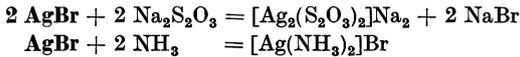
**Reaktionen auf Br'.** Verwende: Kaliumbromid.

**Silbernitrat.** Zu 1 cm<sup>3</sup> Kaliumbromidlösung werden einige Tropfen Silbernitrat gegeben. Es bildet sich ein schwach *gelblicher, käsiger Niederschlag* von Silberbromid: Unlöslich in Wasser und Salpetersäure, in Ammoniak schwerer löslich als Silberchlorid, löslich in Natriumthiosulfatlösung.



<sup>1</sup> In Wasser unlösliche Niederschläge sind immer fett gedruckt.

In Natriumthiosulfat löst sich der Niederschlag ebenso wie in Ammoniak unter Komplexsalzbildung auf.



**Bariumchlorid.** Zu 1 cm<sup>3</sup> Kaliumbromidlösung wird etwa die gleiche Menge Bariumchlorid hinzugefügt: *Kein Niederschlag.*

**Chlorwasser.** 1 cm<sup>3</sup> Kaliumbromid wird mit wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit etwa 1 cm<sup>3</sup> Chlorwasser versetzt: Es scheidet sich *elementares braunes Brom* aus, das die Lösung färbt. Beim Schütteln des Reaktionsgemisches mit Chloroform (1 cm<sup>3</sup>), löst sich das Brom darin in brauner Farbe auf. *Typische Reaktion!* Durch überschüssiges Chlorwasser wird das braune Brom in schwach gelbes Chlorbrom BrCl verwandelt.

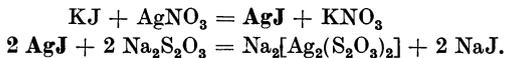
### 3. Jodwasserstoffsäure HJ.

Löst man das farblose Jodwasserstoffgas in Wasser auf, so erhält man die Jodwasserstoffsäure. Diese ist im unzersetzten Zustande eine farblose Flüssigkeit. Sie zersetzt sich allmählich am Licht, rasch bei Temperaturerhöhung und färbt sich durch Ausscheidung von elementarem Jod braun. Sie ist eine starke einbasische Säure und spaltet H' und J' ab. Die Salze heißen Jodide.

**Löslichkeit der Jodide.** Sie zeigen eine den Bromiden entsprechende Löslichkeit. Quecksilber(II)-jodid ist in Wasser unlöslich.

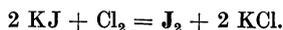
**Reaktionen auf J'.** Verwende Kaliumjodid.

**Silbernitrat.** Zu ½ cm<sup>3</sup> Kaliumjodidlösung werden einige Tropfen Silbernitrat zugesetzt. Es tritt ein *gelber, käsiger Niederschlag* von Silberjodid auf; unlöslich in Wasser und Salpetersäure und im *Gegensatz* zu Silberchlorid und -bromid, auch in Ammoniak unlöslich. Löslich in Natriumthiosulfat unter Komplexsalzbildung.



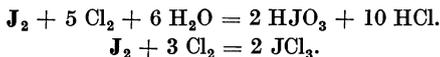
**Bariumchlorid.** Versuch wie beim Bromid durchgeführt: *Kein Niederschlag.*

**Chlorwasser.** Wenige Tropfen Kaliumjodidlösung, etwa mit ½ cm<sup>3</sup> verd. Schwefelsäure angesäuert, geben auf Zusatz einiger Tropfen Chlorwasser eine *Jodausscheidung*. Mit Chloroform (1 cm<sup>3</sup>), läßt sich das Jod ausschütteln. Die Chloroformlösung zeigt eine charakteristische *Violett färbung*.

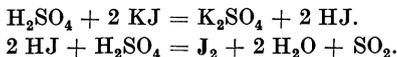


Durch einen Überschuß an Chlorwasser wird die braune Lösung oder die violette Chloroformschicht entfärbt. Es hat sich je nach

den Versuchsbedingungen Jodtrichlorid  $\text{JCl}_3$  oder Jodsäure  $\text{HJO}_3$  gebildet, die beide farblos sind.



**Schwefelsäure konz.** Zu  $\frac{1}{2}$  cm<sup>3</sup> Kaliumjodidlösung wird etwa die gleiche Menge konz. Schwefelsäure gegeben. Es tritt *Jodausscheidung* ein, die mit einer Entwicklung von *Jodwasserstoffgas* einhergeht. Durch die konz. Schwefelsäure wird der größte Teil des sich bildenden Jodwasserstoffs zu Jod und Wasser oxydiert. Man vergleiche diese Reaktion mit der entsprechenden Chlorreaktion.



#### 4. Fluorwasserstoffsäure $\text{H}_2\text{F}_2$ .

Die Fluorwasserstoffsäure gehört ebenfalls zu den Halogenwasserstoffsäuren. Sie zeigt aber ein von den anderen drei Halogenwasserstoffsäuren völlig abweichendes Verhalten. Sie ist z. B. im Gegensatz zu diesen eine schwache Säure und ihre Salze zeigen andere Löslichkeitsverhältnisse. Man erhält die Fluorwasserstoffsäure, auch kurz Flußsäure genannt, durch Einleiten des farblosen, stechend riechenden Fluorwasserstoffgases in Wasser. Die Flußsäure ist als einzige imstande Glas zu ätzen. Die Salze der Flußsäure werden Fluoride genannt.

**Löslichkeit der Fluoride.** Die Alkali-, Aluminium-, Silber-, Quecksilber- und Zinnfluoride sind in Wasser leicht löslich, alle übrigen unlöslich.

**Reaktionen mit F'.** Calciumfluorid fest.

Man übergießt in einem vollkommen trockenen Reagensglas eine kleine Spatelspitze Calciumfluorid mit konz. Schwefelsäure. Es entwickelt sich ein äußerst stechend riechendes, farbloses, sehr *giftiges Gas: Fluorwasserstoff*. Die starke Schwefelsäure hat die schwächere, flüchtige Fluorwasserstoffsäure aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt. Dabei hat sich gleichzeitig Calciumsulfat gebildet. Man beobachte, daß die Wandungen des Reaktionsgefäßes angeätzt werden.



#### 5. Schwefelsäure $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



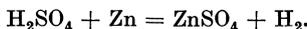
Die konz. Schwefelsäure ist eine farblose, ölige Flüssigkeit. Sie stellt eine starke, zweibasische Säure vor, die  $\text{H}^+$ ,  $\text{HSO}_4^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$ , Ionen abspaltet. Die Salze der Schwefelsäure heißen Sulfate. Ist nur ein Wasserstoffatom durch ein Metall ersetzt, so spricht man von Hydratsulfaten.

**Löslichkeit der Sulfate.** Unlöslich, bzw. schwerlöslich sind die Sulfate des Bleis, des Bariums, des Strontiums und des Calciums. Die Sulfate der übrigen Metalle sind in Wasser meistens leicht löslich.

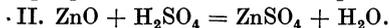
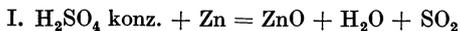
**Wasser.** In ein Reagensglas gebe man etwa 5 cm<sup>3</sup> dest. Wasser und füge *vorsichtig* etwa 1 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure hinzu. Man beobachte, daß sich die Flüssigkeit erwärmt. Die Mischung von Schwefelsäure und Wasser erfolgt unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, die in der Hydratbildung ihre Ursache hat. Hat man größere Mengen konz. Schwefelsäure zu verdünnen, so muß man stets die konz. Schwefelsäure in dünnem Strahle unter Umrühren mit einem Glasstab in Wasser einfließen lassen. Verfährt man umgekehrt, so kann es zu einer so starken Erhitzung kommen, daß die Wärmemenge plötzlich frei wird, die Säure herumspritzt und auf den Kleidungsstücken beträchtlichen Schaden anrichtet.

**Zucker.** Eine Spatelspitze Zucker wird in einem Reagensglas mit ½ cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure übergossen und mäßig erwärmt. Man beobachtet eine *Verkohlung* des Zuckers. Die Schwefelsäure wirkt so stark wasserentziehend, daß sie auch das im Zucker *chemisch* gebundene Wasser diesem unter Verkohlung entzieht.

**Verd. Schwefelsäure.** Ein kleines Zinkkorn wird im Reagensglas mit *verd. Schwefelsäure* übergossen und die Reaktion durch Erwärmen beschleunigt. Schon in der Kälte entwickelt sich ein *farbloses, geruchloses Gas*. Die Gasentwicklung nimmt in der Wärme an Heftigkeit zu. Das Gas wird mit der Flamme des Bunsenbrenners in Berührung gebracht. Es entzündet sich mit einem schwachen Knall. Die verdünnte Schwefelsäure hat das Zink zu Zinksulfat gelöst und dabei wurde *Wasserstoff* entwickelt.



**Zink.** Ein kleines Zinkkorn wird im Reagensglas diesmal mit etwa 1 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure übergossen und gelinde erwärmt. Es entwickelt sich auch hier ein *farbloses Gas*, das aber *stechend* nach verbranntem Schwefel riecht. Man sieht, daß die verdünnte Säure ganz anders reagiert als die konzentrierte. Die Reaktion, die sich hier abspielt, läßt sich über zwei Stufen formulieren.

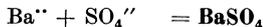
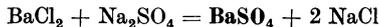


Die erste Stufe zeigt, daß die konz. Schwefelsäure oxydierend wirkt. An das Zink wird ein Sauerstoffatom herangeführt und man erhält als Zwischenprodukt Zinkoxyd. Dieses ist in schwefelsaurer Lösung nicht beständig. In zweiter Stufe erfolgt dann die Auflösung des Zinkoxyds zu Zinksulfat.

**Reaktionen auf SO<sub>4</sub>''. Verwende:** Magnesiumsulfat.

**Bariumchlorid.** Zu 1 cm<sup>3</sup> verd. Schwefelsäure, oder zu 1 cm<sup>3</sup> eines Sulfats, gibt man einige Tropfen Bariumchloridlösung. Es

entsteht ein feiner, *weißer kristalliner Niederschlag* von Bariumsulfat. Unlöslich in Wasser, Salzsäure und Salpetersäure, in konz. Schwefelsäure unter Komplexsalzbildung löslich.



## 6. Salpetersäure $\text{HNO}_3$ .

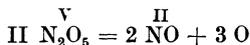
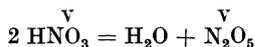
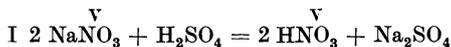


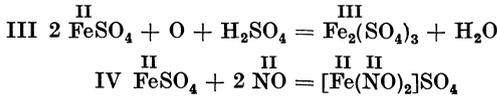
Die Salpetersäure ist eine starke einbasische Säure. Sie spaltet  $\text{H}^+$  und  $\text{NO}_3^-$  ab. Die Säure ist ein starkes *Oxydationsmittel*. Sie selbst wird hierbei zu  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  und unter gewissen Bedingungen bis zu  $\text{NH}_3$  reduziert. Ihre Salze heißen Nitrate. Alle Nitrate sind in Wasser leicht löslich.

**Indigolösung.** Etwa  $1 \text{ cm}^3$  Indigolösung wird mit wenigen Tropfen konz. Salpetersäure versetzt. Es tritt *Entfärbung* der blauen Lösung ein, die darauf beruht, daß die Salpetersäure den Indigo zu einer farblosen Verbindung oxydiert.

**Reaktionen auf  $\text{NO}_3^-$ .** Verwende: Natriumnitrat.

**Ring-Reaktion.** Zu  $2 \text{ cm}^3$  dest. Wasser wird solange Eisen(II)-sulfat hinzugegeben, bis nach öfterem Umschütteln der Lösung sich nichts mehr auflöst. Das erkennt man daran, daß ein geringer Bodensatz von nicht mehr in Lösung gehendem Eisen(II)-sulfat vorhanden ist. Auf diese Weise wurde eine kaltgesättigte Eisen(II)-sulfatlösung hergestellt. Zu wenigen Tropfen eines Nitrates (Natriumnitrat) gibt man die klare Eisen(II)-sulfatlösung, säuert mit wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure an, mischt gut durch und unterschichtet, indem man das Reagensglas schräg hält, *vorsichtig* mit  $1-2 \text{ cm}^3$  konz. Schwefelsäure. An der Berührungsstelle zwischen Lösung und konz. Säure, tritt ein *braunvioletter Ring* auf. Die Farbe ist von der Nitratmenge abhängig. Bei wenig Nitrat ist der Ring violett, bei viel Nitrat ist der Ring braun. Die Farbe des Ringes beruht auf der Anwesenheit von Eisen(II)-dinitrososulfat.  $[\text{Fe}(\text{NO})_2]\text{SO}_4$ . Der Reaktionsmechanismus ist etwas kompliziert.





Die Nitrate geben mit verd. Schwefelsäure nach Reaktion I Salpetersäure. Das Eisen(II)-sulfat reduziert die Salpetersäure, indem es selbst in Eisen(III)-sulfat übergeht. Der Sauerstoff der bei der Reaktion II verfügbar wird, oxydiert das Eisen(II)-sulfat zu Eisen(III)-sulfat. Reaktion III. Das bei der Reduktion der Salpetersäure entstandene NO reagiert mit dem noch vorhandenen Eisen(II)-sulfat unter Bildung von Dinitrosoeisen(II)-sulfat. Reaktion IV.

**Diphenylamin.** Man überschichtet 1 cm<sup>3</sup> Diphenylaminlösung mit nitrathaltiger Lösung und beobachtet an der Berührungsstelle einen *blauen Ring*. Diese Reaktion ist *unspezifisch*, sie wird auch von einer Reihe anderer Oxydationsmittel gegeben.

Diphenylamin ist eine organische Verbindung der Formel (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> · NH. Man löst 1 g in 20 ccm konz. Schwefelsäure und gießt diese Lösung in 5 cm<sup>3</sup> Wasser.

## 7. Salpetrige Säure HNO<sub>2</sub>.



Die salpetrige Säure ist eine mittelstarke einbasische Säure, die in reiner Form nicht bekannt ist. Sie zerfällt schon bei Zimmertemperatur in Salpetersäure und Stickstoff(II)-oxyd und Wasser.

Die salpetrige Säure ist sowohl ein Oxydationsmittel, als auch ein Reduktionsmittel. Sauerstoffreichen Verbindungen gegenüber wie z. B. Kaliumpermanganat, verhält sie sich wie ein Reduktionsmittel und geht dabei in Salpetersäure über. Andererseits werden niedrige Oxydationsstufen oder wasserstoffreiche Verbindungen oxydiert. Die salpetrige Säure geht dabei in Stickstoff(II)-oxyd über. Beispiel: Einwirkung von freier salpetriger Säure auf Jodide. Die Salze der salpetrigen Säure heißen Nitrite.

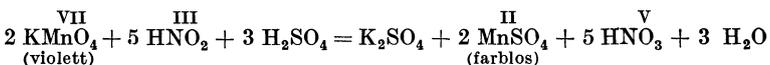
**Löslichkeit der Nitrite.** Alle sind in Wasser leicht löslich. Silbernitrit ist etwas schwerer löslich.

**Reaktionen mit NO<sub>2</sub>.** Verwende: Kaliumnitritlösung.

**Silbernitrat.** Zu einer Nitritlösung setzt man etwas Silbernitrat. Es tritt ein *weißer, kristalliner Niederschlag* von Silbernitrit auf. Löslich in siedendem Wasser und in starken Säuren.

**Bariumchlorid.** Kein Niederschlag.

**Kaliumpermanganat.** 1 cm<sup>3</sup> Natriumnitritlösung wird mit wenigen Tropfen verd. Schwefelsäure angesäuert und dann ein Tropfen Kaliumpermanganat hinzugefügt. *Entfärbung der Lösung.* Das 7-wertige Mangan im Kaliumpermanganat wird zum 2-wertigen, fast farblosen Mangan(II)-sulfat reduziert.



**Kaliumjodid.** 1 cm<sup>3</sup> Natriumnitrit wird mit wenigen Tropfen verd. Schwefelsäure angesäuert und auf diese Weise die salpetrige Säure in Freiheit gesetzt. Nun fügt man wenige Tropfen Kaliumjodidlösung dazu: *Jodausscheidung*, die sofort einsetzt. HNO<sub>2</sub> hat HJ zu elementarem Jod oxydiert. Das gleichzeitig entstehende NO wird durch den Luftsauerstoff zu braunem NO<sub>2</sub> oxydiert.

**Kaliumnitrit.** Zu 1 cm<sup>3</sup> Kaliumnitrit gibt man die gleiche Menge verd. Schwefelsäure. Die Flüssigkeit färbt sich infolge Bildung von Distickstofftrioxyd, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *hellblau*, während der überstehende Luft-raum durch NO<sub>2</sub> *braun* gefärbt wird.

**Ringreaktion.** Durchführung wie bei der Salpetersäure beschrieben (s. S. 20).

### 8. Phosphorsäure H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.



Die Phosphorsäure ist eine dreibasische, mittelstarke Säure. Sie bildet drei Reihen von Salzen: Primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate. Entzieht man einem Molekül Phosphorsäure ein Molekül Wasser, so kommt man zur *Metaphosphorsäure*, HPO<sub>3</sub>. Entzieht man 2 Molekülen ein Molekül Wasser, so kommt man zur *Pyrophosphorsäure*, H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Die H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> wird zur Unterscheidung von den beiden anderen als *Orthophosphorsäure* bezeichnet.

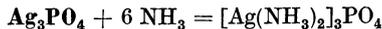
**Löslichkeit der Phosphate.** Die Ortho-, Meta-, und Pyrophosphate der Alkalien und die Monoerdalkaliphosphate sind in Wasser leicht löslich. Die Dierdalkaliphosphate sind schon schwerer löslich, die Trierdalkaliphosphate und die Ortho-, Meta- und Pyrophosphate aller anderen Metalle sind in Wasser unlöslich.

**Reaktionen auf PO<sub>4</sub>'''.** Verwende: Natriumhydrogenphosphat.

**Silbernitrat<sup>1</sup>.** Zu Natriumhydrogenphosphat wird Silbernitrat zugesetzt: *Gelber Niederschlag* von Silberphosphat. Löslich in HNO<sub>3</sub> und NH<sub>3</sub>.



Mit NH<sub>3</sub> findet Lösung unter Komplexsalzbildung statt.



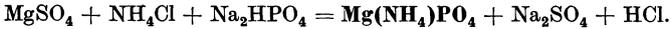
**Bariumchlorid.** Auf Zusatz von Bariumchlorid zu einer Phosphatlösung entsteht ein *weißer Niederschlag* von Bariumphosphat; unlöslich in Wasser, löslich in HNO<sub>3</sub> und HCl.



**Magnesiummischung.** Bereitung der Magnesiummischung: Zu 2 cm<sup>3</sup> Magnesiumsulfat werden 2 cm<sup>3</sup> Ammoniumchlorid hinzu-

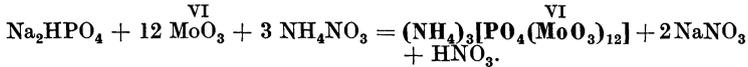
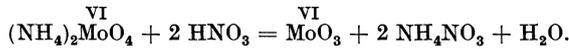
<sup>1</sup> Wenn nicht näher beschrieben, ist zu 1 cm<sup>3</sup> der zu untersuchenden Lösung das Reagens in wenigen Tropfen zuzusetzen.

gefügt und dann mit 2—3 Tropfen  $\text{NH}_3$ , ammoniakalisch gemacht. Auf Zusatz von Magnesiummischung zu einer Phosphatlösung bildet sich das unlösliche Magnesiumammoniumphosphat. *Weißer Niederschlag*, löslich in Säuren.



Die sog. Sargdeckelkristalle des Harnsediments bestehen aus Magnesiumammoniumphosphat.

**Ammoniummolybdat.** Phosphatlösung wird mit konz. Salpetersäure angesäuert und diese Lösung wird mit Ammoniummolybdatlösung versetzt. In der Kälte tritt *Gelbfärbung* auf, beim Erhitzen entsteht ein *gelber Niederschlag*. Unlöslich in konz. Salpetersäure, leicht löslich in  $\text{NH}_3$ .



### 9. Kohlensäure $\text{H}_2\text{CO}_3$ .



Die Kohlensäure ist eine schwache, zweibasische, flüchtige Säure. Sie ist nur in wäßriger Lösung bekannt und erleidet beim Erhitzen der Lösung einen Zerfall in Kohlendioxyd und Wasser.  $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Das Kohlendioxyd ist das Anhydrid der Kohlensäure. Säureanhydride sind Stoffe, die, mit Wasser zusammengebracht, eine Säure geben. Die Salze der Kohlensäure heißen Carbonate.

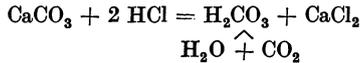
**Löslichkeit der Carbonate.** Leicht löslich sind nur die Carbonate der Alkalien und des Ammoniums. Alle anderen Carbonate sind in reinem Wasser fast unlöslich. Die unlöslichen Carbonate werden von kohlensäurehaltigem Wasser unter Hydrogencarbonatbildung gelöst. In allen stärkeren Säuren lösen sich die Carbonate unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung.

**Beständigkeit der Carbonate.** Die Alkalicarbonate sind bis zu sehr hohen Temperaturen ( $2000^\circ$ ) beständig. Die Carbonate der Erdalkalien spalten sich bei Temperaturen von  $500$ — $900^\circ$ . Beim Erhitzen von Kalk wird auf diese Weise der gebrannte Kalk erhalten. Das Calciumcarbonat spaltet sich beim Erhitzen in Calciumoxyd und  $\text{CO}_2$ . Diesen Prozeß bezeichnet man als *Kalkbrennen*.



**Marmor.** Einige Stückchen Marmor (Calciumcarbonat) werden mit verd. Salzsäure übergossen. Es tritt eine *heftige Gasentwick-*

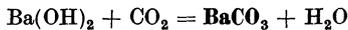
lung auf. Ein über das Reagensglas gehaltenes feuchtes, blaues Lackmuspapier wird rot.



Das  $\text{CO}_2$  löst sich in dem Wasser, das am Lackmuspapier vorhanden ist. Es bildet sich Kohlensäure und diese rötet blaues Lackmuspapier.

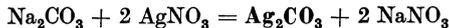
**Reaktionen mit  $\text{CO}_3''$ .** Verwende: Natriumcarbonatlösung.

**Bariumhydroxyd.** Aus Natriumcarbonat und Salzsäure wird Kohlendioxyd entwickelt. Dann führt man einen Glasstab, an dessen unterem Ende ein Tropfen Bariumhydroxydlösung oder Calciumhydroxydlösung hängt, derart in die Epruvette bis knapp über die Flüssigkeitsoberfläche ein, daß der Tropfen am Glasstab weder mit der Wand der Epruvette, noch mit der Flüssigkeitsoberfläche in Berührung kommt. Der ursprünglich klare Tropfen trübt sich infolge Bariumcarbonatbildung.



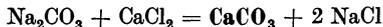
**Atemluft.** Die ausgeatmete Luft enthält Kohlendioxyd in beträchtlicher Menge. Zu diesem Versuch gibt man in ein Reagensglas etwa  $2 \text{ cm}^3$  Bariumhydroxyd und bläst ein Paar mal Luft in das Reagensglas und schüttelt dieses um, nachdem man es mit einem Finger verschlossen hat. Es tritt eine *Trübung* auf, die darauf beruht, daß das ausgeatmete  $\text{CO}_2$  mit dem Bariumhydroxyd unter Bariumcarbonatbildung reagiert. Dieses ist in Wasser unlöslich.

**Silbernitrat.** Zu einer Carbonatlösung setzt man Silbernitrat zu: *Weißer Niederschlag*. Löslich in stärkeren Säuren.



**Bariumchlorid.** Zu einer Carbonatlösung setzt man Bariumchloridlösung zu: *Weißer Niederschlag* von Bariumcarbonat, löslich in Essigsäure, Salpetersäure und Salzsäure.

**Calciumchlorid.** Versuchsdurchführung wie vorher, an Stelle des Bariumchlorids verwendet man Calciumchlorid. *Weißer Niederschlag* von Calciumcarbonat.



## 10. Schwefelwasserstoffsäure $\text{H}_2\text{S}$ .



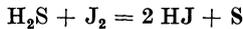
Die Schwefelwasserstoffsäure gehört zu den schwachen Säuren. Sie ist zweibasisch und kann demnach zwei Reihen von Salzen bilden. Die

Salze heißen Sulfide. Man verwendet diese Säure meist in Form von Schwefelwasserstoffwasser. Das ist die wäßrige Lösung des äußerst unangenehm nach faulen Eiern riechenden Schwefelwasserstoffgases. An Schwefelwasserstoff gesättigtes Wasser enthält bei 15° in einem Raumteil Wasser, 3,2 Raumteile Schwefelwasserstoffgas gelöst. Schwefelwasserstoff kann reduzierend wirken. An der Luft wird Schwefelwasserstoffwasser allmählich unter Schwefelausscheidung oxydiert.

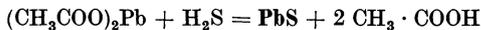
**Löslichkeit der Sulfide.** Die Alkalisulfide und die Erdalkalisulfide sind in Wasser leicht, alle übrigen schwer löslich.

**Reaktionen auf S''.** Verwende Schwefelwasserstoffwasser.

**Jodlösung.** Zu etwa 1 cm<sup>3</sup> Jodlösung fügt man etwas Schwefelwasserstoffwasser hinzu. Man bemerkt *Entfärbung* der braunen Jodlösung. Sie beruht darauf, daß Schwefelwasserstoff das Jod zu Jodwasserstoffsäure reduziert (Wasserstoffzufuhr).



**Bleiacetat.** Sehr empfindliche Reaktion! Man setzt zu wenig Bleiacetatlösung etwas Schwefelwasserstoffwasser und beobachtet das Auftreten eines *schwarzen Niederschlages* von Bleisulfid. Sehr verdünnte Lösungen geben nur eine Braunfärbung.



**Bleiacetatpapier.** Man tränkt einen Filtrierpapierstreifen mit Bleiacetatlösung und hält ihn über die Schwefelwasserstoff-Flasche. *Braunfärbung.* Es tritt die gleiche Reaktion wie oben ein.

**Silbernitrat.** Zu etwas Schwefelwasserstoffwasser füge man wenige Tropfen Silbernitrat. *Schwarzer Niederschlag* von Silbersulfid, löslich in konz. Salpetersäure.



**Bariumchlorid.** Kein Niederschlag.

**Nitroprussidnatrium.** [Natriumpentacyanomomonitrosferat II]. Zu Schwefelwasserstoffwasser, das mit etwas Natronlauge alkalisch gemacht wurde, werden einige Tropfen Nitroprussidnatrium  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  zugesetzt. *Violettrote Färbung.* Äußerst empfindliche Reaktion!

## 11. Schwefelige Säure $\text{H}_2\text{SO}_3$ .

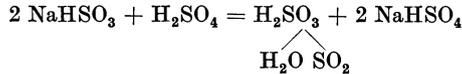


Die schwefelige Säure ist eine mittelstarke, zweibasische Säure. Man kann sie durch Einleiten von Schwefeldioxyd,  $\text{SO}_2$ , in Wasser erhalten. Die Salze der schwefeligen Säure heißen Sulfite.

**Löslichkeit der Sulfite.** Die Sulfite der Alkalien sind in Wasser leicht löslich, alle anderen schwer löslich. Die schwefelige Säure und deren Salze sind Reduktionsmittel.

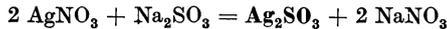
**Reaktionen auf  $\text{SO}_3''$ .** Natriumsulfit- bzw. Natriumhydrogensulfitlösung.

**Verd. Schwefelsäure.** Eine Spatelspitze Natriumhydrogensulfit wird mit verd. Schwefelsäure übergossen. Es entwickelt sich das farblose, stechend riechende *Schwefeldioxyd*gas.

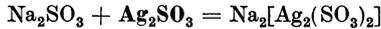


Aus dem Hydrogensulfit wird zunächst die schwefelige Säure in Freiheit gesetzt. Diese ist unbeständig und zerfällt in Wasser und Schwefeldioxyd.

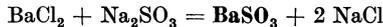
**Silbernitrat.** Zu einer Natriumsulfitlösung werden wenige Tropfen Silbernitrat zugesetzt. *Weißer Niederschlag* von Silber-sulfit. Löslich in Ammoniak, verd. Salpetersäure und im Überschuß von Natriumsulfit.



Die Lösung in überschüssigem Natriumsulfit beruht auf Komplexsalzbildung.



**Bariumchlorid.** Mit wenig Bariumchlorid erhält man mit einer Natriumsulfitlösung einen *weißen Niederschlag*. Löslich in Salzsäure und Salpetersäure.

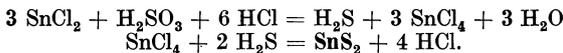


**Kaliumpermanganat.** Zu etwas mit verd. Schwefelsäure angesäuerter Permanganatlösung fügt man Natriumsulfitlösung: *Entfärbung*; bedingt durch Reduktion des violetten 7-wertigen Mangans im Permanganat zu dem fast farblosen Mangan(II)-salz.



**Kaliumpyrochromat.** Die gelbe Kaliumpyrochromatlösung schlägt nach dem Ansäuern mit wenig Schwefelsäure auf Zusatz von Sulfitlösung in *grün* um. Reduktion des 6-wertigen Chromats zum grünen Chrom(III)-salz.

**Zinn(II)-chlorid.** Man säuert Zinn(II)-chloridlösung mit Salzsäure an und fügt Natriumsulfitlösung zu. *Gelber Niederschlag* von Zinn(IV)-sulfid. Die schwefelige Säure wird zu Schwefelwasserstoff reduziert und dieser bildet mit dem bei dieser Reaktion entstandenen Zinn(IV)-chlorid einen gelben Niederschlag von Zinn(IV)-sulfid.



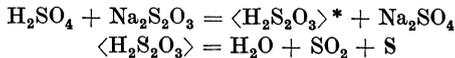
12. Thioschwefelsäure  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Man kann sich die Thioschwefelsäure von der Schwefelsäure durch Ersatz eines Sauerstoffatoms durch Schwefel ableiten. Diese Säure ist in freiem Zustande unbeständig. Man kennt sie nur in Form ihrer Salze. Das wichtigste Salz ist das Natriumthiosulfat  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , das mit 5 Molekülen Kristallwasser anfällt. Es wird auch Fixiernatron oder Antichlor genannt.

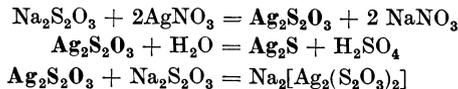
**Löslichkeit der Thiosulfate.** Die Alkalithiosulfate sind in Wasser leicht löslich, alle übrigen Salze schwer löslich. Die Kalium-, Strontium-, Zink- und Cadmiumsalze sind leichter löslich. Manche Salze lösen sich in Alkalithiosulfat unter Komplexsalzbildung.

**Reaktionen auf  $\text{S}_2\text{O}_3''$ .** Verwende: Natriumthiosulfatlösung.

**Schwefelsäure verd.** Beim Versetzen einer Natriumthiosulfatlösung mit verd. Schwefelsäure bemerkt man das Auftreten von *Schwefeldioxydgas*, das man an seinem Geruch erkennen kann. Gleichzeitig, meistens nach mehreren Sekunden, trübt sich die Lösung. Es scheidet sich *elementarer Schwefel* aus.

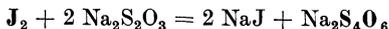


**Silbernitrat.** Beim Versetzen einer Thiosulfatlösung mit Silbernitrat entsteht ein *weißer Niederschlag*, der dann *gelb* und schließlich *schwarz* wird. Das Schwarzwerden beruht auf Hydrolyse des Silberthiosulfats.



Im Überschuß von Natriumthiosulfat, Lösung unter Komplexsalzbildung.

**Jodlösung.** Versetzt man Jodlösung mit Natriumthiosulfat, so tritt *Entfärbung* ein. Das Natriumthiosulfat reduziert das elementare Jod zum Jodid, ferner bildet sich Natriumtetrathionat. Natriumtetrathionat ist das Salz der Tetrathionsäure. Diese Säure gehört in die Gruppe der sog. *Polythionsäuren*.



Diese Reaktion ist die *Grundreaktion* eines Zweiges der Maßanalyse, der Jodometrie.

\* Unbeständige Zwischenprodukte werden in  $\langle \rangle$  gesetzt.

## 13. Cyanwasserstoffsäure HCN.



Die Blausäure ist eine sehr schwache einbasische Säure. Ihre Salze heißen Cyanide. Die Cyanide der Alkalien und Erdalkalien reagieren in wäßriger Lösung infolge Salzhydrolyse stark alkalisch. Die Blausäure und deren Salze sind sehr giftig.

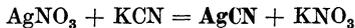
**Löslichkeit der Cyanide.** Die Cyanide der Alkalien, Erdalkalien und Quecksilbercyanid sind in Wasser löslich. Alle anderen sind sehr schwer löslich.

**Reaktionen auf CN'.** Verwende: Kaliumcyanidlösung KCN.

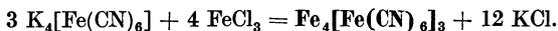
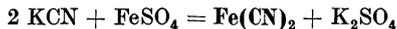
**Kohlensäure.** Man rieche zu festem Kaliumcyanid. Es riecht nach bitteren Mandeln. Die Blausäure ist eine so schwache Säure, daß sie bereits durch die Kohlensäure, die in der Luft vorhanden ist (Kohlendioxyd und Luftfeuchtigkeit), aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt wird. Daher tritt der für die Blausäure charakteristische Geruch nach bitteren Mandeln auf.



**Silbernitrat.** Zu 1 cm<sup>3</sup> Silbernitratlösung gibt man tropfenweise Kaliumcyanidlösung. Man beachte das Auftreten eines *weißen Niederschlags*, der sich bei weiterer Zugabe von Kaliumcyanid wieder löst. Komplexsalzbildung. Der Niederschlag ist unlöslich in Salpetersäure und Ammoniak, löslich in Kaliumcyanid.



**Eisen(II)-sulfat, Eisen(III)-chlorid** (Berlinerblaureaktion). Die Kaliumcyanidlösung wird im Reagensglas mit Natronlauge und *sehr wenig* Eisen(II)-sulfatlösung versetzt und gekocht. Jetzt wird Eisen(III)-chloridlösung zugesetzt und mit verd. Salzsäure angesäuert. Man erhält je nach der Konzentration des Cyanids eine *blaue Färbung bis Fällung*, die aus Berlinerblau besteht.



Der Reaktionsverlauf ist im einzelnen wie folgt zu beschreiben. Das Kaliumcyanid bildet mit dem Eisen(II)-sulfat unlösliches Eisen(II)-cyanid. Überschüssiges Kaliumcyanid löst dieses zu dem komplexen Kaliumhexacyanoferrat (II). Dieses Komplexsalz reagiert nun mit Eisen(III)-chlorid unter Berlinerblaubildung. Typische Reaktion.

## 14. Thiocyanwasserstoffsäure HSCN.

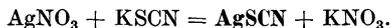


Die Thiocyanwasserstoffsäure ist eine schwache einbasische Säure. Ihre Salze heißen Thiocyanate (Rhodanide).

**Löslichkeit der Thiocyanate.** Die Thiocyanate sind meist in Wasser löslich. Unlöslich sind das Silber- und Kupfer(I)-thiocyanat.

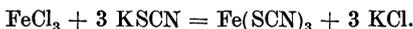
**Reaktionen auf Thiocyanat.** Verwende: Kaliumthiocyanat.

**Silbernitrat.** Mit Silbernitrat erhält man auf Zusatz von Thiocyanat einen *weißen käsigen Niederschlag* von Silberthiocyanat; unlöslich in Salpetersäure, löslich in Ammoniak.



**Bariumchlorid.** Kein Niederschlag.

**Eisen(III)-chlorid.** Man gebe in ein Reagensglas *einen* Tropfen Eisen(III)-chlorid, fülle das Reagensglas mit dest. Wasser voll und verwende diese Lösung zur nachfolgenden Reaktion. Ein cm<sup>3</sup> der Lösung wird mit Kaliumthiocyanatlösung versetzt. Je nach der Eisen(III)-salzkonzentration *rötliche bis blutrote Färbung* von Eisen(III)-thiocyanat.

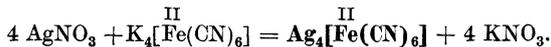
15. Hexacyanoeisen(II)-säure H<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]

Das wichtigste Salz dieser Säure ist das Kaliumsalz, gelbes Blutlaugensalz genannt, [Kaliumhexacyanoferrat (II)].

**Löslichkeit der Hexacyanoferrate (II).** Nur die Alkali- und Erdalkalisalze sind löslich.

**Reaktionen auf Hexacyanoferrate (II).** Verwende: Gelbes Blutlaugensalz (Kaliumhexacyanoferrat[II]).

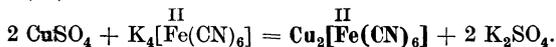
**Silbernitrat.** Mit Silbernitrat entsteht ein *weißer Niederschlag* von Silberhexacyanoferrat(II); unlöslich in verd. Salpetersäure und Ammoniak, löslich in Kaliumcyanid.



**Bariumchlorid.** Kein Niederschlag.

**Eisen(III)-chlorid.** *Berlinerblau.* Ausführung und Formulierung s. S. 28.

**Kupfersulfat.** Man setzt zu Kaliumhexacyanoferrat(II) etwas Kupfersulfatlösung zu. *Brauner Niederschlag* von Kupferhexacyanoferrat(II).



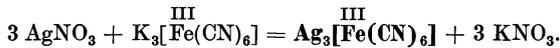
### 16. Hexacyano-eisen(III)-säure. $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Das wichtigste Salz dieser Säure ist das *rote Blutlaugensalz*, Kaliumhexacyanoferrat (III).

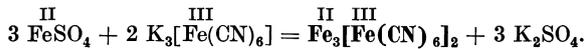
**Löslichkeit der Hexacyanoferrate(III).** Die Alkali- und Erdalkalisalze und das Eisen(III)-hexacyanoferrat(III) sind leicht löslich.

**Reaktionen auf Hexacyanoferrate(III).** Verwende: Rotes Blutlaugensalz; Kaliumhexacyanoferrat(III).

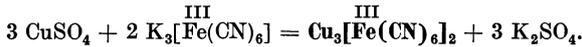
**Silbernitrat.** Rotes Blutlaugensalz gibt auf Zusatz von Silbernitrat einen *orangeroten Niederschlag* von Silberhexacyanoferrat(III); unlöslich in verd. Salpetersäure, löslich in Ammoniak.



**Eisen(II)-sulfat.** Eisen(II)-sulfat und Kaliumhexacyanoferrat(III) geben eine *blaue Färbung bis Fällung* von Eisen(II)-hexacyanoferrat(III), (Turnbullsblau).



**Kupfersulfat.** Mit Kupfersulfat erhält man eine grüne Fällung von Kupferhexacyanoferrat(III).



### 17. Borsäure $\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_3$

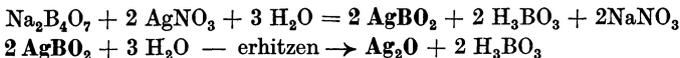


Die Borsäure ist eine sehr schwache dreibasische Säure, die weiße Kristalle bildet. Sie ist mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig. Das wichtigste Salz ist der *Borax*, ein Natriumtetraborat  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ . Er leitet sich von der Tetraborssäure  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$  ab. Die wäßrige Lösung von Borax reagiert infolge hydrolytischer Spaltung alkalisch.

**Löslichkeit der Borate.** Leicht wasserlöslich sind nur die Alkaliborate, alle anderen sind schwer- oder unlöslich.

**Reaktionen auf Borate.** Verwende: Natriumtetraborat.

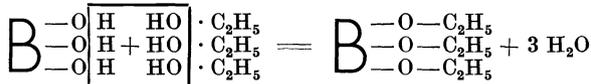
**Silbernitrat.** Auf Zusatz von wenigen Tropfen Silbernitratlösung zur Boraxlösung erhält man einen *weißen Niederschlag* von Silbermetaborat. Beim Erhitzen wird dieser Niederschlag infolge hydrolytischer Spaltung braun. Die braune Farbe ist durch das Auftreten von Silberoxyd bedingt.



**Bariumchlorid.** Mit Bariumchlorid gibt Boraxlösung einen *weißen Niederschlag* von Bariummetaborat; löslich in Salpetersäure und im Überschuß des Fällungsmittels.

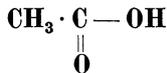


**Äthylalkohol und konz. Schwefelsäure.** In einer Eprouvette wird etwas fester Borax mit Äthylalkohol übergossen und wenige Tropfen konz. Schwefelsäure zugesetzt. Man erhitzt zum Sieden und zündet die entweichenden Dämpfe an. Die Dämpfe brennen mit *grünem Flammensaum*. Die Grünfärbung entsteht durch den verbrennenden Borsäureäthylester. Die konz. Schwefelsäure wirkt wasserentziehend.



**Kurkumapapier.** Ein Streifen Kurkumapapier wird in eine mit Salzsäure angesäuerte Boraxlösung eingetaucht und über der Bunsenflamme vorsichtig getrocknet. Das Papier färbt sich rotbraun. Beim Befeuchten mit Natronlauge wird es *grün-schwarz*.

## 18. Essigsäure $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

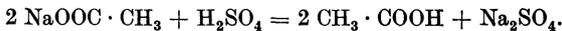


Die Essigsäure ist eine schwache einbasische, organische Säure. In wasserfreier Form bildet sie eine Flüssigkeit, die bei  $+16^\circ$  erstarrt. Daher bezeichnet man konz. Essigsäure als *Eisessig*. Die Salze der Essigsäure heißen Acetate. Die Alkaliacetate sind in wäßriger Lösung hydrolytisch gespalten und reagieren daher alkalisch.

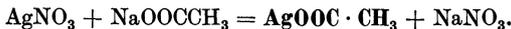
**Löslichkeit der Acetate.** Nur das Silberacetat ist schwerer, alle anderen sind leicht löslich.

**Reaktionen auf Acetate.** Verwende: Natriumacetat.

**Verd. Schwefelsäure.** Setzt man zu einer Lösung eines Acetats verd. Schwefelsäure und kocht, so kann man einen *Geruch nach Essig* wahrnehmen. Die starke Schwefelsäure setzt die schwache Essigsäure aus ihren Salzen in Freiheit und diese wird durch ihren Geruch identifiziert.

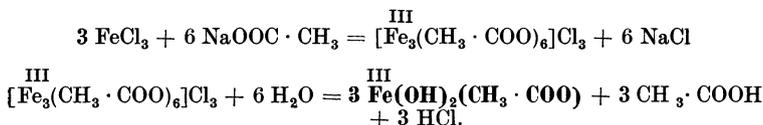


**Silbernitrat.** Mit *konz. Acetatlösung* erhält man einen *weißen Niederschlag*. Löslich auf Wasserzusatz oder beim Kochen.

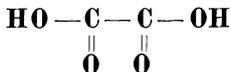


**Bariumchlorid.** Kein Niederschlag.

**Eisen(III)-chlorid.** Mit Eisen(III)chlorid tritt in der Kälte eine *Rotfärbung* auf, die auf der Entstehung von Hexaacetatotriferrichlorid beruht. Beim Kochen tritt ein *rotbrauner Niederschlag* von basischem Eisen(III)-acetat auf. Diese Reaktion ist nur in Abwesenheit von freier Säure durchführbar.



### 19. Oxalsäure $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$



Die reine Oxalsäure ist eine feste, farblose, kristallwasserhaltige Substanz, die in Wasser löslich ist. Sie ist eine zweibasische, mittelstarke Säure und kann demnach zwei Reihen von Salzen bilden. Die Salze der Oxalsäure heißen Oxalate.

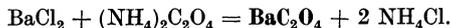
**Löslichkeit der Oxalate.** Die Alkalioxalate sind in Wasser leicht, alle anderen schwer oder unlöslich.

**Reaktionen auf Oxalate.** Verwende: Ammoniumoxalat.

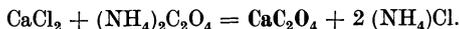
**Silbernitrat.** Versetzt man eine nicht zu verdünnte Lösung von Ammoniumoxalat mit Silbernitrat, so erhält man einen *weißen Niederschlag* von Silberoxalat; löslich in Ammoniak und verd. Salpetersäure.



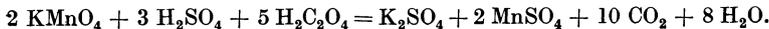
**Bariumchlorid.** Bariumchlorid gibt in nicht zu verdünnten Lösungen einen *weißen Niederschlag* von Bariumoxalat, der in Salzsäure löslich ist.

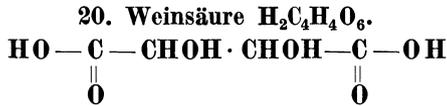


**Calciumchlorid.** Auf Zusatz von Calciumchloridlösung zu einem Oxalat erhält man einen *weißen Niederschlag* von Calciumoxalat, der in Essigsäure unlöslich, in starken Säuren löslich ist.



**Kaliumpermanganat.** Ammoniumoxalatlösung wird mit etwas verdünnter Schwefelsäure angesäuert und dann wenige Tropfen Kaliumpermanganat zugesetzt. *Entfärbung*, die auf einem Reduktionsprozeß beruht.





Die reine Weinsäure bildet farblose Kristalle, die in Wasser löslich sind. Sie ist eine schwache zweibasische Säure. Ihre Salze heißen Tartrate.

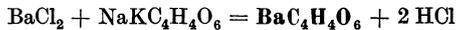
**Löslichkeit der Tartrate.** Die neutralen Tartrate der Alkalien, des Aluminiums, Eisens und des Chroms sind leicht, alle übrigen schwer löslich.

**Reaktionen der Tartrate.** Verwende: Wäßrige Lösung von Kalium-Natriumtartrat (Seignettesalz).

**Silbernitrat.** Auf Zusatz von Silbernitrat zu einer konz. Seignettesalzlösung bildet sich ein weißer Niederschlag von Silbertartrat, löslich in verd. Salpetersäure und Ammoniak.



**Bariumchlorid.** Mit Seignettesalz gibt Bariumchlorid einen *weißen Niederschlag* von Bariumtartrat, löslich in Essigsäure und starken Säuren.



**Konz. Schwefelsäure.** Zu einigen Tropfen Weinsäurelösung gibt man etwas konz. Schwefelsäure und kocht *eine zeitlang*. Es tritt *Verkohlung* ein. Unterschied zur Oxalsäure, die unter denselben Umständen in Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd und Wasser zerfällt.

**Ammoniakalische Silbernitratlösung.** Zu 1 cm<sup>3</sup> Silbernitratlösung fügt man die gleiche Menge an Natronlauge und dann gerade soviel Ammoniak (tropfenweise) bis sich der Niederschlag beim Umschütteln eben löst. Zu dieser Lösung gibt man Natrium-Kaliumtartrat und erwärmt mäßig. An den Wandungen des Reagensglases scheidet sich ein *Spiegel von metallischem Silber* ab. Es hat hier eine Reduktion des einwertigen Silbers durch die Seignettesalzlösung zum metallischen Silber stattgefunden.

## II. Kationen.

Die Besprechung der Kationen erfolgt in der Reihenfolge der analytischen Gruppen. Die Kationen haben nämlich die angenehme Eigenschaft, daß mehrere von ihnen, eine Kationengruppe, mit ein und demselben Reagens, *Gruppenreagens* genannt, unlösliche Niederschläge bilden. Durch diesen gruppenweisen Ausfall der Kationen ist man in der Lage, diese verhältnismäßig rasch und einfach aufzufinden. Wir unterscheiden folgende Gruppen mit folgenden Elementen:

1. Die Salzsäuregruppe Ag, Pb, Hg-I.
2. Die Schwefelwasserstoffgruppe
  - a) Die Kupfergruppe Cu, Hg-II, Pb, Bi, Cd.
  - b) Die Arsengruppe As, Sb, Sn.
3. Die Ammoniumsulfidgruppe Fe, Co, Ni, Al, Cr, Zn, Mn.
4. Die Erdalkaligruppe Mg, Ca, Sr, Ba.
5. Die Alkaligruppe Na, K, NH<sub>4</sub>.

### a) Salzsäuregruppe.

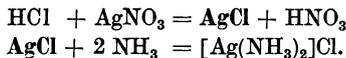
In der Salzsäuregruppe fallen aus: Silber, Blei und *einwertiges* Quecksilber.

#### 1. Silber Ag 107,88.

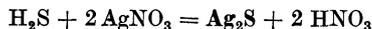
Silber ist in seinen Verbindungen fast immer einwertig.

**Reaktionen auf Silber.** Verwende: Silbernitrat, AgNO<sub>3</sub>.

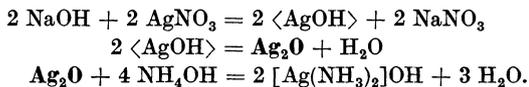
**Verd. Salzsäure.** Auf Zusatz von etwas verd. Salzsäure zu Silbernitrat erhält man eine *weiße Fällung* von Silberchlorid, unlöslich in Salpetersäure, *leicht* löslich in Ammoniak. Bildung von Diaminosilberchlorid.



**Schwefelwasserstoff.** Zu einer Silbernitratlösung fügt man mindestens das vierfache Volumen Schwefelwasserstoff. *Schwarzer Niederschlag* von Silbersulfid. Äußerst unlöslicher Niederschlag. Unlöslich in kalter verd. Salpetersäure, löslich in konz. Salpetersäure unter Oxydation des Sulfids zu Sulfat.



**Natronlauge.** Silbernitrat und Natronlauge geben einen *braunschwarzen Niederschlag* von Silberoxyd. Löslich in Salpetersäure und Ammoniak, nicht löslich im Überschuß des Fällungsmittels. Eigentlich würde man einen Niederschlag von Silberhydroxyd erwarten. Es ist aber eine allgemeine Eigenschaft der Edelmetallhydroxyde, daß sie unter Wasserabspaltung in die entsprechenden Oxyde übergehen.



Filtriert man den Niederschlag ab und schlemmt ihn in Wasser auf, so sieht man, daß diese Aufschlemmung schwach alkalisch reagiert.



Silberoxyd ist zwar ein ziemlich unlöslicher Körper, ein Teil befindet sich aber in Form von Silberhydroxyd in Lösung und bedingt dadurch die alkalische Reaktion, die man dadurch feststellt, daß ein rotes Lackmuspapier beim Eintauchen in die Lösung blau wird.

**Ammoniak.** Einige cm<sup>3</sup> Ammoniak werden mit Wasser verdünnt. Diese verdünnte Lösung setzt man *tropfenweise* zu einer Silbernitratlösung. Man beobachtet das Ausfallen eines *braunschwarzen Niederschlages*, der sich bei weiterem Zutropfen von Ammoniak wieder löst. Es hat sich Silberoxyd gebildet, das sich im Überschuß des Fällungsmittels löst: Gegensatz zur Natronlauge.

## 2. Blei Pb 207,2.

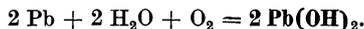
Das Blei ist in seinen Verbindungen II- und IV-wertig. In der zweiwertigen Stufe bildet es normale Blei(II)-Salze und Salze, die sich von der bleiigen Säure H<sub>2</sub>PbO<sub>2</sub> ableiten. Die Salze dieser Säure werden als Plumbite bezeichnet. In der IV-wertigen Stufe sind die normalen Blei(IV)-Salze unbeständig. Lediglich das Blei(II)-oxyd PbO<sub>2</sub> ist beständig. Auch in der IV-wertigen Stufe kennt man Verbindungen, die sich von der Bleisäure H<sub>2</sub>PbO<sub>3</sub> ableiten. Sie werden als Plumbate bezeichnet.

**Oxyde des Blei.** PbO Blei(II)-oxyd, Bleiglätte, gelb.  
PbO<sub>2</sub> Blei(IV)-oxyd, schokoladeschwarz.  
Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Blei(II, IV)-oxyd, Mennige, rot.

**Reaktionen des Blei.** Verwende: Bleiacetat Pbac<sub>2</sub>, (ac = CH<sub>3</sub> · COO)

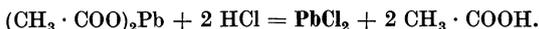
**Wasser.** Von einem Bleistück, das man durch Abschaben ganz blank gemacht hat, schneidet man mit dem Messer *feine* Schnitzel herunter. Man füllt ein Reagensglas bis zur Hälfte mit dest. Wasser, ein anderes ebenso mit Leitungswasser. Nun gibt man in

beide Reagensgläser je eine kleine Spatelspitze Bleischnitzel, verschließt die Reagensgläser mit dem Daumen und schüttelt während einiger Minuten kräftig durch. Man stellt die beiden Reagensgläser auf ein Gestell und beobachtet sie nach etwa einer Stunde. In dem Reagensglas mit dest. Wasser hat sich eine *feine weiße Trübung* ausgebildet, während das Glas mit Leitungswasser klar geblieben ist. Wasser löst bei Anwesenheit von Luftsauerstoff Blei auf.

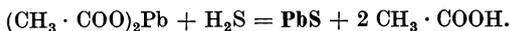


Es bildet sich Bleihydroxyd, das zum größten Teil in Form einer weißen Trübung ausfällt. Auch Leitungswasser löst zunächst das Blei auf. Durch die im Wasser vorhandenen Hydrogencarbonate und Sulfate schlägt sich aber das gebildete Bleihydroxyd sofort wieder in Form des unlöslichen Bleicarbonats und Bleisulfates nieder. Diese bedecken die Oberfläche des Bleis und schützen es vor weiterem Angriff. Auf dieser Erscheinung beruht die Verwendung von Bleirohren für Wasserleitungszwecke.

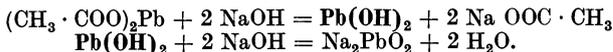
**Verd. Salzsäure.** Beim Zusatz von verd. Salzsäure zu einer Lösung von Bleiacetat tritt ein *weißer Niederschlag* von Bleichlorid auf, weniglöslich in kaltem Wasser, bedeutend leichter löslich in heißem Wasser; löslich in konz. Salzsäure unter Komplexsalzbildung.



**Schwefelwasserstoff.** Auf Zusatz von Schwefelwasserstoff zu einer Bleisalzlösung bildet sich ein *schwarzer Niederschlag* von Bleisulfid. Löslich in konz. Salpetersäure. Sehr empfindliche Reaktion. Dient dazu, um Spuren von Blei im Trinkwasser nachzuweisen. Bei ganz kleinen Mengen tritt nur eine braune Färbung auf.

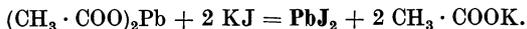


**Natronlauge.** Auf Zusatz von Natronlauge bildet sich mit Bleisalzen ein *weißer Niederschlag* von Bleihydroxyd, der sich in überschüssiger Natronlauge und in Säuren (Salpetersäure) löst. Bleihydroxyd ist demnach ein Ampholyt. Mit Lauge bildet es Plumbite.

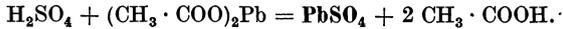


**Ammoniak.** Mit Ammoniak erhält man einen weißen Niederschlag von Bleihydroxyd, der sich im Überschuß des Fällungsmittels *nicht* löst.

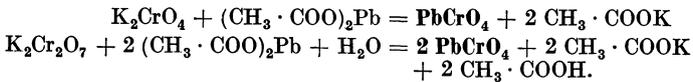
**Kaliumjodid.** Bleisalzlösung wird mit wenigen Tropfen Kaliumjodidlösung versetzt. *Gelber Niederschlag* von Bleijodid, löslich in heißem Wasser.



**Verd. Schwefelsäure.** Verd. Schwefelsäure gibt mit Bleisalz-lösungen einen *weißen Niederschlag* von Bleisulfat. Löslich in Ammoniumtartrat (Komplexsalzbildung).



**Kaliumchromat** (Kaliumbi- oder Pyrochromat). Zu einer Bleisalz-lösung fügt man etwas Kaliumchromat hinzu und erhält einen *gelben Niederschlag* von Bleichromat. Löslich in Salpetersäure und in Natronlauge, unlöslich in Essigsäure. Bleichromat ist unter dem Namen *Chromgelb* als Malerfarbe bekannt.

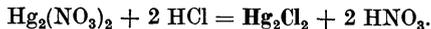


### 3. Quecksilber(I) Hg 200,6.

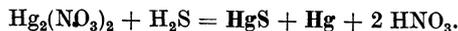
Das Quecksilber ist in seinen Verbindungen I- und II-wertig. Die Quecksilber(I)-Salze kommen nur in dimolekularer Form vor. Man kennt zwei Oxyde des Quecksilbers und zwar das Quecksilber(I)-oxyd  $\text{Hg}_2\text{O}$ , das schwarz gefärbt ist, und das Quecksilber-(II)-oxyd, das gelb gefärbt ist.  $\text{HgS}$  heißt als Naturvorkommen Zinnober.

**Reaktionen auf Quecksilber(I)-salze.** Verwende: Quecksilber (I)-nitrat  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ .

**Verd. Salzsäure.** Quecksilber(I)-salzlösungen geben mit verd. Salzsäure einen *weißen Niederschlag* von Quecksilber(I)-chlorid, auch *Kalomel* genannt. Unlöslich in verd. Säuren, löslich beim Kochen mit Königswasser. Königswasser ist eine Mischung aus drei Raumteilen konz. Salzsäure und einem Raumteil konz. Salpetersäure. Der Name Kalomel stammt aus dem Griechischen und leitet sich von „schönes Schwarz“ ab, da sich der weiße Niederschlag beim Übergießen mit Ammoniak schwarz färbt.

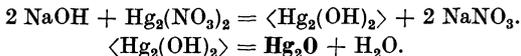


**Schwefelwasserstoff.** Zu einer Lösung eines Quecksilbersalzes fügt man *mindestens* die vierfache Menge an Schwefelwasserstoff-wasser. Es entsteht *schwarzes* Quecksilbersulfid und metallisches Quecksilber.



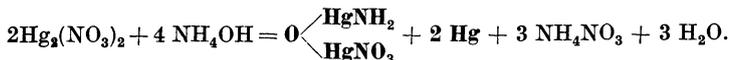
Die Aufteilung des I-wertigen Quecksilbers auf eine höhere und eine niedrigere Wertigkeitssufe bezeichnet man als *Disproportionierung*.

**Natronlauge.** Mit Natronlauge und Quecksilber(I)-salzen wird ein *schwarzer Niederschlag* von Quecksilber(I)-oxyd erhalten. Löslich in Säuren (Salpetersäure).



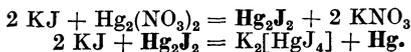
Auch beim Quecksilber (man vergleiche das beim Silber Gesagte) wird kein Hydroxyd, sondern das Oxyd erhalten.

**Ammoniak.** Mit Ammoniak erhält man einen *schwarzen Niederschlag*, der aus einem Gemisch einer weißen Quecksilber(I)-amido-Verbindung und metallischem, schwarzem Quecksilber besteht. Das metallische Quecksilber ist deshalb schwarz, weil alle fein verteilten Metalle die Lichtwellen sehr stark absorbieren.

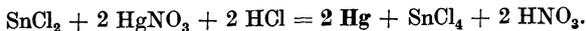


**Kaliumjodid.** Fügt man zu einer Quecksilber(I)-salzlösung wenige Tropfen Kaliumjodid, so erhält man einen *grünen Niederschlag* von Quecksilber(I)-jodid.

Im Überschuß des Fällungsmittels wird der Niederschlag unter Bildung eines *Quecksilber(II)-Komplexsalzes* und Abcheidung von fein verteiltem metallischem Quecksilber schwarz.



**Zinn(II)-chlorid.** Mit Zinn(II)-chlorid erhält man mit Quecksilber(II)-salzen einen *grauen Niederschlag*, der im wesentlichen aus metallischem Quecksilber besteht.



### b) Schwefelwasserstoffgruppe.

In der Schwefelwasserstoffgruppe fallen folgende Elemente in *saurer Lösung* in Form ihrer Sulfide aus: As, Sb, Sn, Cu, HgII, Bi, Cd, Pb. Man ersieht aus dieser Aufzählung, daß das Blei sowohl in die Schwefelwasserstoffgruppe gehört als auch in die Salzsäuregruppe zu zählen ist. Das rührt daher, daß das Bleichlorid nicht sehr unlöslich ist und daß man aus Bleichloridlösungen mit Schwefelwasserstoff noch Blei als Sulfid ausfällen kann.

Eine Übersicht über die Formeln, sowie die Farben derjenigen Sulfide, die in der Schwefelwasserstoffgruppe ausfallen, bringt die folgende Tabelle:

Tabelle 4 .

As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> gelb	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> orange	SnS braun	HgS schwarz	PbS schwarz	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> schwarz- braun	CuS schwarz	CdS gelb
As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> gelb	Sb <sub>2</sub> S <sub>5</sub> orange	SnS <sub>2</sub> gelb					

Innerhalb der Schwefelwasserstoffgruppe scheidet man die Sulfide in zwei Untergruppen, in die *Arsengruppe* und in die *Kupfergruppe*. Diese Unterteilung ist dadurch gerechtfertigt, daß die Sulfide der Arsengruppe alle *in Ammoniumsulfid löslich* sind, während die Sulfide der Kupfergruppe diese Eigenschaft nicht zeigen. Man ist also in der Lage, durch Behandeln eines Sulfids mit Ammoniumsulfid zu entscheiden, ob dieses der Arsen- oder der Kupfergruppe zugehörig ist.

## I. Kupfergruppe.

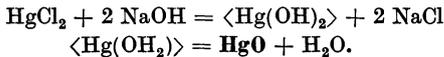
### 1. Quecksilber(II) Hg 200,6.

**Reaktionen des II-wertigen Quecksilbers.** Verwende: Quecksilber(II)-chlorid, (Sublimatlösung) HgCl<sub>2</sub>.

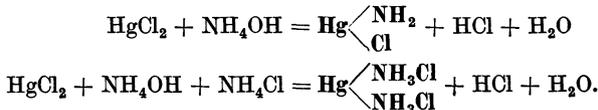
**Schwefelwasserstoff.** Beim Versetzen einer Hg(II)-salzlösung mit Schwefelwasserstoff erhält man einen *weißen*, über *braun* in *schwarz* übergehenden Niederschlag von Hg(II)-sulfid. Löslich in Königswasser.



**Natronlauge.** Mit Natronlauge erhält man einen *gelben Niederschlag* von Hg(II)-oxyd. Löslich in Säuren.

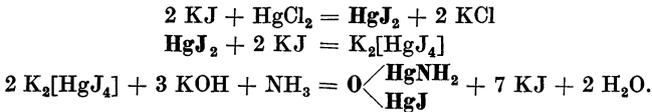


**Ammoniak.** Ammoniak gibt mit Hg(II)-salzen einen *weißen Niederschlag* von Hg(II)-amidochlorid. Dieser Niederschlag wird auch als „*unschmelzbares Präzipitat*“ bezeichnet. In Anwesenheit von viel Ammoniumchlorid bildet sich das „*schmelzbare Präzipitat*“, das in Form eines weißen Niederschlages anfällt.

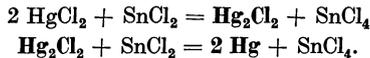


**Kaliumjodid.** Zu wenigen Tropfen einer Lösung von Hg(II)-chlorid gibt man tropfenweise Kaliumjodid zu. Es entsteht ein *roter Niederschlag* von Hg(II)-jodid. Nun fügt man Kaliumjodid

unter stetem Umschütteln zu der Lösung, bis sich dieser Niederschlag gelöst hat. Dies erkennt man an dem Verschwinden der Rotfärbung. Es hat sich ein komplexes Kaliumtetrajodatomercurat(II) gebildet. Fügt man zu dieser Lösung etwa zwei cm<sup>3</sup> Kalilauge zu, so hat man eine Lösung, die unter dem Namen *Neflers Reagens* zum Nachweis geringster Ammoniakmengen dient. Ammoniak bildet mit dem Neflerschem Reagens eine *gelbe Trübung bis gelbbraune Fällung*. Die Intensität der Trübung, bzw. der Fällung ist den Ammoniakmengen proportional.



**Zinn(II)-chlorid.** Zinn(II)-chlorid bildet mit Hg(II)-salzen zuerst eine *weiße Fällung*, die dann in *grau* übergeht. Das beruht darauf, daß das Zinn(II)-chlorid das Hg(II)-chlorid zunächst zum weißen unlöslichen Hg(I)-chlorid (Kalomel) reduziert. Die Reduktion geht in der zweiten Stufe der Reaktion weiter, es wird das Hg(I)-chlorid bis zum metallischen Hg reduziert. Empfindlichste Reaktion auf Hg(II)-verbindungen!



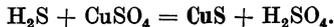
## 2. Kupfer Cu 63,57.

Das Kupfer ist in seinen Verbindungen I- und II-wertig. Die Kupfer-I-salze sind unbeständig und gehen leicht in Kupfer(II)-salze über.

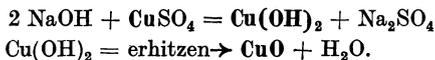
Man kennt zwei Oxyde: Das Cu(I)-oxyd (Cu<sub>2</sub>O) von roter bis gelber Farbe und das schwarze Cu(II)-oxyd (CuO).

**Reaktionen auf Cu(II)-salze.** Verwende: Kupfer(II)-sulfat CuSO<sub>4</sub>.

**Schwefelwasserstoff.** Mit Schwefelwasserstoffwasser erhält man einen *schwarzen Niederschlag* von Cu(II)-sulfid. Löslich in konz. Säuren.

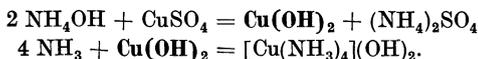


**Natronlauge.** Mit Natronlauge geben Cu(II)-salzlösungen eine *hellblaue Fällung* von Cu(II)-hydroxyd. Beim Kochen geht der blaue Niederschlag in schwarz über. Das Cu(II)-hydroxyd spaltet in der Hitze Wasser ab und geht in schwarzes Cu(II)-oxyd über.

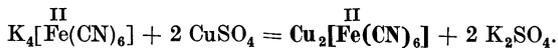


Bei Anwesenheit von Weinsäureionen oder allgemein von Stoffen, die mehrere OH-Gruppen im Molekül besitzen (Glycerin Zucker), tritt mit Natronlauge infolge Komplexsalzbildung keine Fällung, sondern lediglich eine Vertiefung des blauen Farbtones der Lösung auf. Von dieser *fällungsverhindernden* Wirkung der Weinsäure bzw. des Glycerins macht man in den Zuckerreagentien von FEHLING bzw. von HEINE Gebrauch.

**Ammoniak.** Man füge Ammoniak tropfenweise zu einer Cu(II)-salzlösung und beobachte einen *hellblauen Niederschlag*. Beim weiteren Zutropfen löst sich dieser Niederschlag mit tiefblauer Farbe unter Komplexsalzbildung auf. Typische Reaktion.



**Kaliumhexacyanoferrat (II).** Gelbes Blutlaugensalz, gibt mit Cu(II)-salzlösungen einen braunen Niederschlag von Kupferhexacyanoferrat. Unlöslich in verd. Säuren.

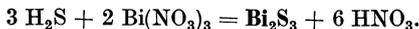


### 3. Wismut Bi 209,0.

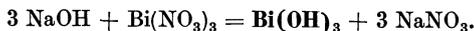
Wismut ist in seinen Verbindungen hauptsächlich III-wertig. Daneben kommen auch Verbindungen der V-wertigen Stufe vor, die aber untergeordnete Bedeutung haben. Man kennt zwei Oxyde, das Wismut(III)-oxyd und das Wismut(V)-oxyd. Die Bi(III)-salze werden unter dem Einfluß des Wassers hydrolytisch gespalten. Man erhält dabei eine Reihe von basischen Salzen, die sich unter anderem von dem I-wertigen Radikal BiO' (Wismutyl) ableiten lassen.

**Reaktionen auf Wismut(III)-salze.** Verwende: Wismut(III)-nitrat Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

**Schwefelwasserstoff.** Mit Schwefelwasserstoffwasser erhält man einen *braunen Niederschlag* von Bi(III)-sulfid. Löslich in konz. Säuren.

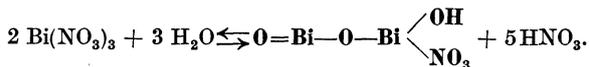


**Natronlauge.** Natronlauge gibt mit Bi(III)-salzen einen *weißen Niederschlag* von Bi(III)-hydroxyd. Löslich in Säuren, unlöslich im Überschuß des Fällungsmittels.

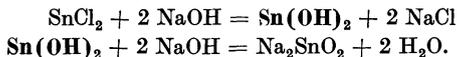


**Ammoniak.** Verhalten wie bei Natronlauge.

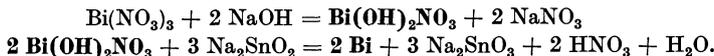
**Wasser.** Beim Verdünnen einer Bi(III)-salzlösung erhält man einen *weißen Niederschlag* von basischen Bi(III)-salzen, z. B. BiOCl Wismutylchlorid, oder Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(OH)(NO<sub>3</sub>) Bismutum subnitricum, Magisterium Bismuti.



**Natriumstannit.** Zu einer Zinn(II)-salzlösung setzt man solange Natronlauge zu, bis ein *dichter weißer Niederschlag* entsteht. Dann fügt man einen Überschuß des Fällungsmittels zu, bis sich der Niederschlag *wieder gelöst* hat. Man hat auf diese Weise eine Natriumstannitlösung hergestellt.



Fünf cm<sup>3</sup> dieser Lösung gießt man zu einem cm<sup>3</sup> einer Wismutnitratlösung und beobachtet das Auftreten einer *schwarzen Fällung*. Zunächst haben sich mit der Natronlauge (von der Stannitlösung herrührend) basische Bi(III)-salze gebildet. Diese treten nun mit der Stannitlösung in Reaktion, wobei die basischen Bi(III)-salze zu metallischem Bi reduziert werden. Die Natriumstannitlösung wirkt also reduzierend auf das Bi(III)-salz ein, wobei sie selbst zu Natriumstannatlösung mit IV-wertigem Zinn oxydiert wird. Sehr empfindliche Reaktion.



#### 4. Cadmium Cd 112,4.

Cadmium ist in seinen Verbindungen fast immer II-wertig. Von der I-wertigen Stufe ist nur das Cadmium(I)-oxyd Cd<sub>2</sub>O bekannt.

**Reaktionen auf Cadmium(II)-salze.** Verwende: Cadmiumsulfat CdSO<sub>4</sub>.

**Schwefelwasserstoff:** *Gelber Niederschlag* von CdS. Löslich in konz. Säuren.

**Natronlauge.** *Weißer Niederschlag* von Cd(OH)<sub>2</sub>. Löslich in Säuren.

**Ammoniak.** *Weißer Niederschlag* von Cd(OH)<sub>2</sub>. Löslich im Überschuß unter Komplexsalzbildung.

## II. Arsengruppe.

Die Arsengruppe unterscheidet sich von der Kupfergruppe analytisch dadurch, daß die Sulfide der Metalle, die in diese Gruppe gehören, alle in Ammoniumsulfid löslich sind.

### 1. Arsen As 74,91.

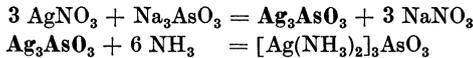
Das Arsen ist in seinen Verbindungen III- und V-wertig. Von ihm sind zwei Oxyde, das Arsen(III)-oxyd As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, auch Arsenik genannt und das Arsen(V)-oxyd As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bekannt. Diese Verbindungen sind die Anhydride der arse-

nigen Säure  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  (As III-wertig) und der Arsensäure  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  mit V-wertigem Arsen. Die Salze der ersteren werden als *Arsenite*, die der letzteren als *Arsenate* bezeichnet.

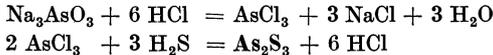
Das Arsen gehört zu den sog. Halbmetallen. Das zeigt sich z. B. darin, daß Arsenik außer in Natronlauge, worin es  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  bildet, in konz. Salzsäure unter Bildung von Arsenrichlorid  $\text{AsCl}_3$  löslich ist. Die Metallnatur des Arsens äußert sich auch in der Bildung der beständigen Sulfide  $\text{As}_2\text{S}_3$  und  $\text{As}_2\text{S}_5$ .

**Reaktionen der Arsenite.** Verwende: Natriumarsenit.

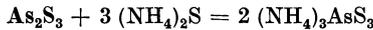
**Silbernitrat.** Mit Silbernitrat erhält man einen *gelben Niederschlag* von Silberarsenit, löslich in Säuren und in Ammoniak unter Komplexsalzbildung.



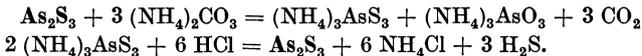
**Schwefelwasserstoff.** Mit Schwefelwasserstoff (vierfaches Volumen mindestens zusetzen) erhält man in saurer Lösung einen *gelben Niederschlag* von Arsentrisulfid. Unlöslich in konz. Salzsäure, löslich in Ammoniumsulfid, Ammoniumcarbonat und in Alkalien.



In Ammoniumsulfid löst sich der Niederschlag unter Bildung von Sulfarseniten.

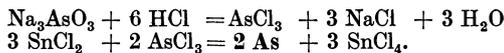


In Ammoniumcarbonat unter Bildung von Ammoniumsulfarsenit und Ammoniumarsenit. Beim Ansäuern mit Salzsäure fallen die Sulfarsenite in Form ihrer Sulfide wieder aus.



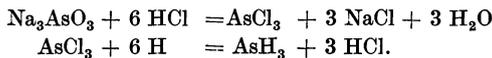
Bei Anwendung von gelbem Ammoniumsulfid bildet sich das Ammoniumsulfarsenit  $(\text{NH}_3)_3\text{AsS}_4$ . Es findet hier ein Übergang vom III-wertigen zum V-wertigen Arsen statt.

**Zinn(II)-chlorid und konz. Salzsäure.** Zu 3 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure gibt man 1 cm<sup>3</sup> Zinn(II)-chloridlösung und setzt wenige Tropfen Arsenitlösung zu. Beim Erwärmen, mitunter schon in der Kälte, tritt ein *brauner Niederschlag* von elementarem Arsen auf. Das Zinn(II)-chlorid reduziert das As(III)-Salz bis zum elementaren Arsen. Es geht dabei selbst in das Zinn(IV)-chlorid über. Diese Reaktion wird auch BETTENDORFSche Reaktion genannt.



**Zink und Salzsäure.** Mit diesen beiden Reagentien läßt sich sowohl die Probe von GUTZEIT als auch die Probe von MARSH ausführen. Beide haben gemeinsam, daß durch naszierenden Wasserstoff, der bei der Einwirkung von Zink auf Salzsäure entsteht, die vorliegende Arsenverbindung bis zum Arsenwasserstoff reduziert wird. Arsenwasserstoff ist ein farbloses, äußerst giftiges Gas. Bei der Probe von GUTZEIT wirkt der Arsenwasserstoff auf ein mit Silbernitrat befeuchtetes Filtrierpapier ein, das unter Bildung von Silberarsenid  $\text{AsAg}_3$ , bzw. einer Anlagerungsverbindung von Silberarsenid an Silbernitrat  $\text{AsAg}_3 \cdot \text{AgNO}_3$ , gelb verfärbt wird. Befeuchtet man dieses Silberarsenid mit Wasser, so zersetzt es sich und elementares Arsen scheidet sich in Form einer braunen Färbung ab. Die MARSHsche Probe auf Arsen, die sehr empfindlich ist, macht von der leichten thermischen Zersetzlichkeit des Arsenwasserstoffs Gebrauch. Der entstehende Arsenwasserstoff wird durch ein glühendes Glasrohr geleitet, dort in elementares Arsen und Wasserstoff zersetzt. Das Arsen schlägt sich hinter der Glühstelle des Rohres in Form eines Spiegels ab. Im folgenden wird die Ausführung der Gutzeitschen Probe besprochen.

In einer Eprouvette übergießt man einige Stückchen Zink mit Salzsäure und gibt etwas Arsenitlösung dazu. In die Eprouvette schiebt man einen etwa 2 cm langen Wattebausch derart ein, daß sein oberes Ende einen cm vom Eprouvettenrand entfernt ist. Das Reagenrohr wird mit einem mit Silbernitratlösung getränkten Filtrierpapier bedeckt. Man beachte die weiter oben geschilderten Vorgänge.



**Reaktionen auf Arseniat.** Verwende: Natriumarseniat  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ .

**Silbernitrat.** *Braune Fällung* von Silberarseniat. Löslich in Säuren und Ammoniak.

**Schwefelwasserstoff.** *Gelber Niederschlag* von Arsenpentasulfid. Löslichkeiten analog dem Arsen(III)-sulfid. Die Reaktion verläuft mit Schwefelwasserstoffwasser langsam. Man setzt zu 1—2 cm<sup>3</sup> Probe ebensoviel konz. Salzsäure, fügt die vierfache Menge Schwefelwasserstoffwasser dazu, erwärmt, und setzt allenfalls noch weiter Schwefelwasserstoffwasser zu.

**Zinn(II)-chlorid und konz. Salzsäure.** *Brauner Niederschlag* von elementarem Arsen.

**Magnesiainmischung.** *Weißer Niederschlag* von Magnesiumammoniumarseniat,  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{AsO}_4$ .

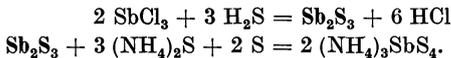
## 2. Antimon Sb 121,76.

Von Antimon ist eine III-wertige und eine V-wertige Stufe bekannt. Die wichtigsten Oxyde sind  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  und  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ . In der III-wertigen und V-

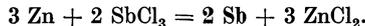
wertigen Stufe kennt man einerseits normale Salze, andererseits Verbindungen, die sich von der metantimonigen Säure  $\text{HSbO}_3$  bzw. von der Antimonsäure  $\text{H}_3\text{SbO}_4$  ableiten. Die Salze der ersteren bezeichnet man kurz als Antimonite, die Salze der letzteren als Antimoniate. Die Antimonsalze der III-wertigen Stufe werden durch das Wasser hydrolytisch gespalten und fallen in Form unlöslicher, basischer Salze aus. Diese leiten sich meistens von der Antimonylgruppe  $\text{SbO}'$  ab.

**Reaktionen auf Antimon(III)-salze.** Verwende: Antimontrichlorid  $\text{SbCl}_3$ .

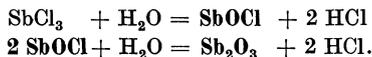
**Schwefelwasserstoffwasser.** Man erhält einen *rotorange gefärbten Niederschlag* von Antimontrisulfid. Löslich in konz. Salzsäure, Ammoniumsulfid und Alkalien. Die Lösung in gelbem Ammoniumsulfid erfolgt unter Bildung von Ammoniumsulfantimoniat. Beim Ansäuern mit Salzsäure fällt das Sulfid wieder aus.



**Zink.** Zu einer Antimonsalzlösung gibt man ein Zinkkorn und fügt etwas Salzsäure zu. Nach kurzer Zeit bemerkt man einen *schwarzflockigen Niederschlag* von metallischem Antimon. Das unedle Metall Zink ist in Lösung gegangen und das edlere Antimon hat sich abgeschieden. Man sagt das Zink besitzt eine größere Tendenz in die ionogene Form überzugehen als das Antimon und entzieht diesem daher die elektrischen Ladungen.



**Wasser.** Beim Verdünnen einer Antimonsalzlösung mit Wasser fällt infolge hydrolytischer Spaltung *weißes unlösliches Antimonylchlorid* aus. Die Hydrolyse geht bis zur Bildung von Antimontrioxyd weiter.

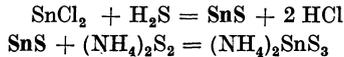


### 3. Zinn Sn 118,70.

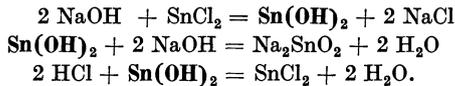
Das Zinn ist in seinen Verbindungen II- und IV-wertig. Man kennt zwei Oxyde, das Zinn(II)-oxyd  $\text{SnO}$  und das Zinn(IV)-oxyd  $\text{SnO}_2$ . In der II-wertigen Stufe kennt man neben den normalen Zinn(II)-salzen Verbindungen, die sich von dem amphoteren Zinnhydroxyd  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  ableiten. Sie werden als Stannite bezeichnet. Sowohl die Stannite, als auch die normalen Zinn(II)-salze besitzen *stark reduzierende* Eigenschaften. In der IV-wertigen Stufe kennt man normale Zinn(IV)-salze und solche, die sich von der Zinn(IV)-säure  $\text{H}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$  ableiten. Die letzteren Salze werden als Stannate bezeichnet.

**Reaktionen auf Zinn(II)-salze.** Verwende: Zinn(II)-chlorid  $\text{SnCl}_2$ .

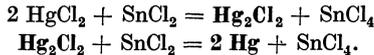
**Schwefelwasserstoff.** Mit Schwefelwasserstoffwasser erhält man einen *braunen Niederschlag* von Zinn(II)-sulfid. Löslich in konz. Säuren und in gelbem Ammoniumsulfid. Unter gelbem Ammoniumsulfid versteht man eine gelbliche Lösung, die eine Verbindung der Formel  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  gelöst enthält. Die Werte von  $x$  liegen zwischen 2—4. Die Löslichkeit des Zinn(II)-sulfids in gelbem Ammoniumsulfid beruht darauf, daß das Zinn(II)-salz zunächst durch den S zu  $\text{SnS}_2$  oxydiert wird. Dieses löst das Ammoniumsulfid unter Bildung von Ammoniumsulfostannat.



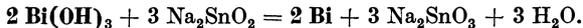
**Natronlauge.** Mit Natronlauge erhält man eine *weiße Fällung* von Zinn(II)-hydroxyd. Löslich im Überschuß unter Stannitbildung und in Säuren. Zinn(II)-hydroxyd ist ein Ampholyt.



**Quecksilber(II)-chlorid.** Mit Quecksilber(II)-chlorid entsteht ein *weißer Niederschlag*, der bei Anwendung von viel  $\text{SnCl}_2$  grau wird.



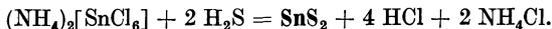
**Wismut(III)-hydroxyd.** Fügt man zu einer Wismut(III)-hydroxydfällung eine Stannitlösung, so färbt sich der Niederschlag durch Reduktion des III-wertigen Wismuts zu metallischem schwarz. Die Herstellung der Stannitlösung ist genau so durchzuführen, wie unter „Natriumstannit“ beschrieben (vgl. S. 42).



**Zink.** Mit metallischem Zink erhält man *schwarze Flocken* von metallischem Zinn. Nähere Beschreibung siehe entsprechenden Versuch beim Antimon.

**Leuchtprobe.** In eine Porzellanschale gibt man 3 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure und 3 cm<sup>3</sup> dest. Wasser. Fügt jetzt einige Tropfen Zinnsalzlösung hinzu und rührt mit einer mit kaltem Wasser gefüllten, außen reinen Epruvette gut durch. Man hält die Epruvette in die Flamme und beobachtet an den Stellen, die in die Flüssigkeit eingetaucht waren, eine schöne *blaue Fluoreszenz*.

**Reaktionen auf Zinn(IV)-salze.** Verwende:  $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$ . Man setzt zu  $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$  verd. Salzsäure und Schwefelwasserstoffwasser und erhält einen *gelben Niederschlag* von Zinn(IV)-sulfid.



### c) Ammoniumsulfidgruppe.

In dieser Gruppe fallen die Sulfide derjenigen Elemente aus die aus salzsaurer Lösung mit  $\text{H}_2\text{S}$  nicht ausfallen, in ammoniakalischer Lösung mit  $\text{H}_2\text{S}$  aber unlösliche Niederschläge bilden. Hierher gehören die Elemente Fe, Al, Zn, Cr, Mn, Ni und Co. Die Sulfide des Aluminiums und Chroms werden durch Wasser gespalten und dabei in die entsprechenden unlöslichen Hydroxyde verwandelt.

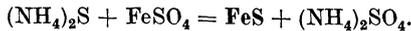
#### 1. Eisen Fe 55,84.

Das Eisen ist in seinen Verbindungen meistens II- und III-wertig. Die wichtigsten Eisenoxyde, sind das Eisen(II)-oxyd  $\text{FeO}$ , das Eisen(II, III)-oxyd  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und das Eisen(III)-oxyd  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

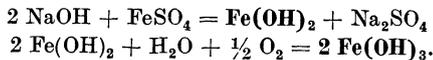
**Reaktionen auf Eisen(II)-salze.** Verwende: Eisen(II)-sulfat  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ .

Für die Versuche löst man eine Spatelspitze festes Salz in 10–15  $\text{cm}^3$  dest. Wasser auf.

**Ammoniumsulfid.** Man setzt der Eisen(II)-salzlösung wenige Tropfen Ammoniumsulfid zu und erhält einen *schwarzen Niederschlag* von Eisen(II)-sulfid. Löslich in Säuren.

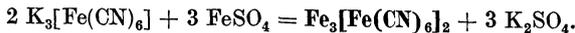


**Natronlauge.** Natronlauge gibt mit Eisen(II)-salzen einen *grün-weißen Niederschlag* von Eisen(II)-hydroxyd. Durch Luft-sauerstoff erfolgt Oxydation zu braunem Eisen(III)-hydroxyd.



**Ammoniak.** Wie Natronlauge.

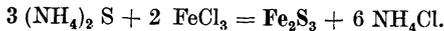
**Kaliumhexacyanoferrat(III).** Aus festem roten Blutlaugensalz  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  bereitet man sich eine Lösung und führt mit dieser die Reaktion durch. Man erhält mit Eisen(II)-sulfat einen *blauen Niederschlag* von Eisen(II)-hexacyanoferrat(III). Unlöslich in Säuren und Alkalien (Turnbullsblau).



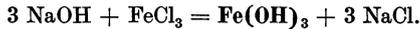
Typische Reaktion für Eisen(II)-salze.

**Reaktion auf Eisen(III)-salze.** Verwende: Eisen(III)-chlorid  $\text{FeCl}_3$ .

**Ammoniumsulfid.** Mit Eisen(III)-salz erhält man einen *schwarzen Niederschlag* von Eisen(III)-sulfid. Unter gewöhnlichen Bedingungen besteht dieser Niederschlag aus  $\text{FeS} + \text{S}$ . Löslich in Säuren.



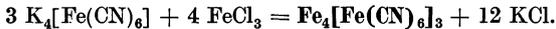
**Natronlauge.** Mit Natronlauge erhält man einen *braunen Niederschlag* von Eisen(III)-hydroxyd. Löslich in Säuren.



**Ammoniak.** Wie Natronlauge.

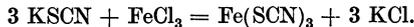
**Natriumacetat.** Mit Natriumacetat erhält man in der *Kälte Rotfärbung*, in der *Hitze* einen *braunen Niederschlag* von basischem Eisen(III)-acetat. Löslich in Säuren (vgl. S. 32).

**Kaliumhexacyanoferrat(II).** Mit gelbem Blutlaugensalz erhält man einen *blauen Niederschlag* von Eisen(III)-hexacyanoferrat(II). (Berlinerblau.) Unlöslich in verdünnten Säuren.



Charakteristische Reaktion auf Eisen(III)-salze.

**Kaliumthiocyanat.** Mit Eisen(III)-salz erhält man eine *rote Färbung* von Eisen(III)-thiocyanat. Sehr empfindliche Reaktion.

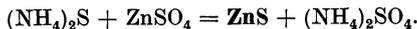


## 2. Zink Zn 65,38.

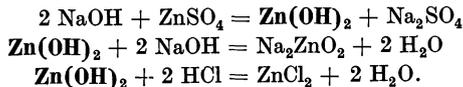
Zink ist in seinen Verbindungen stets II-wertig. Man kennt normale Zink(II)-salze und Verbindungen die sich vom Zinkhydroxyd  $\text{Zn(OH)}_2$  ableiten. Diese Verbindungen heißen Zinkate.

**Reaktionen auf Zinksalze.** Verwende: Zinksulfat  $\text{ZnSO}_4$ .

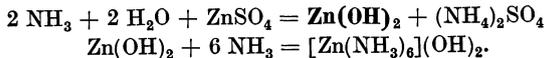
**Ammoniumsulfid.** Zinksulfatlösung gibt mit 2—3 Tropfen Ammoniumsulfid einen *weißen Niederschlag* von Zinksulfid. Löslich in starken Säuren, unlöslich in Essigsäure.



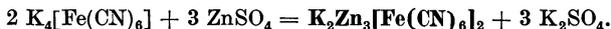
**Natronlauge.** Zinksulfat und Natronlauge geben einen *weißen Niederschlag* von Zinkhydroxyd. Löslich im *Überschuß* des Fällungsmittels unter Zinkatbildung. Löslich in Säuren. Zinkhydroxyd ist also *amphoter*.



**Ammoniak.** Ammoniak und Zinksalze geben zunächst einen *weißen Niederschlag*, der sich im *Überschuß* des Fällungsmittels zu einem Komplexsalz löst. Löslich in Säuren.



**Kaliumhexacyanoferrat(II).** Mit Kaliumhexacyanoferrat(III) erhält man einen *weißen Niederschlag* von Kaliumzinkhexacyanoferrat(II). Unlöslich in Essigsäure, löslich in starken Säuren.



Empfindliche Reaktion.

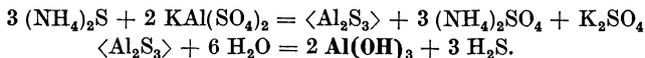
**Kobalt(II)-nitrat.**  $\frac{1}{2}$  cm<sup>3</sup> Kobaltnitratlösung wird mit etwa 15 cm<sup>3</sup> Wasser verdünnt. Mit dieser Lösung tränkt man ein Filtrierpapier und trocknet dieses über der Flamme. Das trockene Filtrierpapier wird nun mit einer Zinksalzlösung getränkt, neuerlich getrocknet und mit Hilfe des Bunsenbrenners vollkommen verascht (Tiegelzange). Die Asche wird in einen Porzellantiegel gebracht und hat bei Anwesenheit von Zink *grüne Farbe* (Rinnmanns-Grün).

### 3. Aluminium Al 26,97.

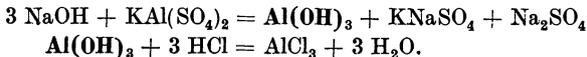
Das Aluminium ist in seinen Verbindungen stets III-wertig. Die Verbindungen sind entweder normale Aluminium(III)-salze, oder leiten sich vom Aluminiumhydroxyd  $\text{Al}(\text{OH})_3$  o.  $(\text{H}_3\text{AlO}_3)$  ab. Die Verbindungen die sich vom Aluminiumhydroxyd ableiten heißen Aluminate.

**Reaktionen auf Aluminiumsalze.** Verwende: Kaliumaluminiumsulfat  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ .

**Ammoniumsulfid.** Aluminiumsalze geben mit 2—3 Tropfen dieses Reagens eine *weiße gallertige Fällung* von Aluminiumhydroxyd, da das Aluminiumsulfid in wäßriger Lösung nicht beständig ist und hydrolytisch gespalten wird. Man darf nur wenige Tropfen Ammoniumsulfid zusetzen, da sonst durch die gelbe Farbe des Reagens die Eigenfarbe des Niederschlages verdeckt wird.



**Natronlauge.** Mit Natronlauge erhält man einen gallertigen, durchscheinenden, *farblosen Niederschlag* von Aluminiumhydroxyd. Löslich in Säuren und im Überschuß unter Aluminatbildung. Auf Zusatz von Ammoniumchlorid fällt aus der Aluminatlösung das Hydroxyd wieder aus.



Aluminiumhydroxyd ist demnach amphoter.

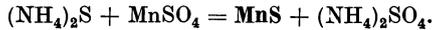
**Ammoniak.** *Farbloser Niederschlag* wie bei Natronlauge, aber im Überschuß des Fällungsmittels unlöslich, besonders in Gegenwart von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

#### 4. Mangan Mn 54,93.

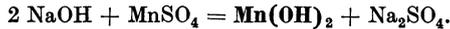
Das Mangan ist in seinen Verbindungen II-, III-, IV-, VI- und VII-wertig. Für uns sind Verbindungen der II-wertigen Stufe mit dem farblosen Mangan(II)-salzlösungen und die der VII-wertigen Stufe mit dem violetten Permanganation am wichtigsten.

**Reaktionen auf Mangan(II)-salze.** Verwende: Mangan(II)-sulfat  $\text{MnSO}_4$ .

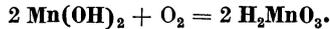
**Ammoniumsulfid.** Mit Ammoniumsulfid erhält man einen *fleischfarbenen Niederschlag* von Mangan(II)-sulfid, löslich in Säuren.



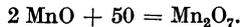
**Natronlauge.** Natronlauge gibt mit Mangan(II)-salzen einen *weißen Niederschlag* von Mangan(II)-hydroxyd, löslich in Säuren, unlöslich im Überschuß des Fällungsmittels.



Durch Luftoxydation wird die weiße Fällung allmählich in die IV-wertige braune manganige Säure übergeführt.



**Oxydationsmittel.** Durch Oxydationsmittel bildet sich in saurer Lösung violettes Permanganation. Man kocht die mit konz. Salpetersäure versetzte Lösung eines Mangan(II)-salzes unter Hinzufügen einer Spatelspitze Bleidioxid während einiger Minuten. Die Reaktion läßt sich schematisch darstellen.



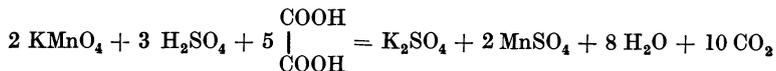
**Reaktionen auf Permanganat.** Verwende: Kaliumpermanganat  $\text{KMnO}_4$ .

**Wasserstoffperoxyd.** Zu einer mit verd. Schwefelsäure angesäuerten Permanganatlösung füge man tropfenweise Wasserstoffperoxyd. *Entfärbung*, bedingt durch Reduktion des VII-wertigen Mangansalzes.



Das farblose Gas bringt einen glimmenden Span zu lebhaftem Glühen: Es ist Sauerstoff.

**Oxalsäure.** Zu einer mit verd. Schwefelsäure angesäuerten Kaliumpermanganatlösung setzt man Ammoniumoxalat zu. *Entfärbung*. Die Mangan(VII)-verbindung wird durch die Oxalsäure zu Mangan(II)-salz reduziert.

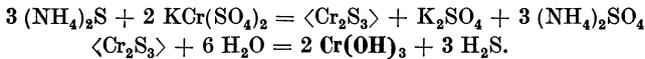


### 5. Chrom Cr 52,01.

Die wichtigsten Wertigkeitsstufen des Chroms sind die III-wertige und VI-wertige Stufe. In der VI-wertigen Stufe bildet das Chrom Anionen der Formel  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

**Reaktionen auf Chromsalze.** Verwende: Kaliumchromsulfat  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ .

**Ammoniumsulfid.** Mit Schwefelammonium erhält man einen *grünen Niederschlag* von Chrom(III)-hydroxyd. Das intermediär entstehende Sulfid ist unbeständig und zerfällt infolge hydrolytischer Spaltung in Chrom(III)-hydroxyd.



**Natronlauge.** Mit Natronlauge erhält man einen *grünen Niederschlag* von Chrom(III)-hydroxyd, löslich im Überschuß und löslich in Säuren.



**Wasserstoffperoxyd.** Zu 1 cm<sup>3</sup> Kaliumchromalaun gibt man 3 cm<sup>3</sup> Natronlauge und dann etwas Wasserstoffperoxyd. Jetzt überschichtet man die Lösung mit ein bis zwei cm<sup>3</sup> Äther, säuert mit verd. Schwefelsäure an und schüttelt einmal durch. (Vorsicht spritzt). Die Ätherschicht färbt sich tiefblau. Infolge Oxydation durch Wasserstoffperoxyd haben sich blaue Überchromsäuren gebildet, die sich in Äther lösen.

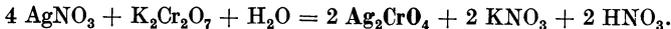
**Reaktionen auf Chromat.** Verwende: Kaliumpyrochromat  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

**Ammoniumsulfid.** Ammoniumsulfid reduziert die VI-wertige Chromverbindung zum III-wertigen Chromsalz, das dann in Form von *grünem Chrom(III)-hydroxyd* ausfällt.

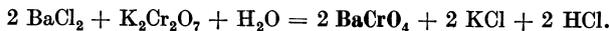
**Bleiacetat.** Bleiacetat gibt eine gelbe Fällung von Bleichromat.



**Silbernitrat.** Mit Silbernitrat erhält man einen *braunroten Niederschlag* von Silberchromat.



**Bariumchlorid.** Zu etwas Kaliumpyrochromat setzt man Bariumchloridlösung und erhält einen *gelben Niederschlag* von Bariumchromat. Unlöslich in Essigsäure, löslich in starken Säuren.



## d) Erdalkaligruppe.

In die Gruppe der Erdalkalien werden die Elemente Magnesium, Calcium, Strontium und Barium gerechnet. Die Erdalkalimetalle sind durchwegs II-wertig und besitzen die dieser Wertigkeitsstufe entsprechenden Oxyde. Alle diese Elemente geben mit Ammoniumcarbonat unlösliche Niederschläge der entsprechenden Carbonate. Lediglich das Magnesium macht insofern eine Ausnahme, als bei Anwesenheit von Ammoniumsalzen eine Fällung mit Ammoniumcarbonat unvollständig ist oder unterbleibt. Von dieser Eigenschaft macht man, wie später beschrieben werden soll, bei der Trennung der übrigen drei Erdalkalimetalle von dem Magnesium Gebrauch.

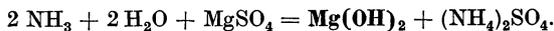
## 1. Magnesium Mg 24,32.

**Reaktionen auf Magnesium.** Verwende: Magnesiumsulfat  $\text{MgSO}_4$ .

**Natronlauge.** Mit Natronlauge erhält man einen *weißen Niederschlag* von Magnesiumhydroxyd, löslich in Säuren.



**Ammoniak.** Ammoniak gibt mit Magnesiumsalzen einen *weißen Niederschlag* von Magnesiumhydroxyd. Löslich in Säuren und in Ammoniumchlorid. Die Fällung ist unvollständig.



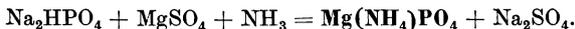
Die Lösung des Magnesiumhydroxydniederschlages durch Ammoniumchlorid läßt sich mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes erklären. Ammoniumhydroxyd liefert als schwache Base nur eine verhältnismäßig geringe Anzahl von OH-Ionen. Diese genügen aber, um das Magnesium als Magnesiumhydroxyd zu fällen. Das Magnesiumhydroxyd ist zwar ein sehr schwer löslicher Stoff, dennoch befindet sich ein ganz geringer Teil in Lösung. Dieser in Lösung befindliche Teil ist nach der Gleichung in  $\text{Mg(OH)}_2$  ( $c_1$ )  $\rightleftharpoons \text{Mg}^{++}$  ( $c_2$ ) + 2 OH' ( $c_3$ ), in OH-Ionen und Mg-Ionen dissoziiert. Wendet man das M. W. G. auf diese Reaktion an, so gilt folgende Gleichung.

$$\frac{c_2 \times c_3^2}{c_1} = K$$

Fügt man Ammoniumchlorid zu einer Lösung, die eine Magnesiumhydroxydfällung enthält, so wird das Ammonium-Ion die Tendenz haben, sich mit den vorhandenen OH-Ionen zu undissoziiertem Ammoniumhydroxyd zu vereinigen. Dadurch werden dem Magnesium aber die OH-Ionen entzogen und der Niederschlag

geht in Lösung. D. h. durch Verringerung von  $c_3$  wird auch  $c_1$  verkleinert und zwar solange, bis alles  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  verschwunden ist.

**Natriumhydrogenphosphat.** Zu einer Magnesiumsalzlösung fügt man etwa die gleiche Menge an Natriumhydrogenphosphat und dann tropfenweise solange Ammoniak hinzu, bis die Lösung rotes Lackmuspapier bläut. Namentlich durch Reiben mit einem Glasstab an der Eprovettenwand (Bildung von Kristallkeimen) beschleunigt man den Ausfall eines *weißen kristallinen Niederschlags*. Löslich in Säuren.



**Flammenfärbung.** Magnesiumsalze geben keine Flammenfärbung.

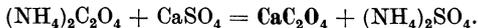
## 2. Calcium Ca 40,07.

**Reaktionen auf Calcium.** Verwende: Calciumsulfat  $\text{CaSO}_4$ , oder Calciumchlorid  $\text{CaCl}_2$ .

**Ammoniumcarbonat.** Mit Calciumcarbonat entsteht ein *weißer Niederschlag* (Kochen). Löslich in Säuren.



**Ammoniumoxalat.** Mit Ammoniumoxalat erhält man einen *weißen Niederschlag* von Calciumoxalat. Unlöslich in Essigsäure, löslich in starken Säuren. Empfindliche Reaktion auf Calcium.



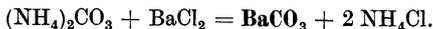
**Kaliumpyrochromat.** In verdünnten Lösungen kein Niederschlag. Unterschied gegenüber Barium.

**Flammenfärbung.** Calciumsalze geben eine *ziegelrote Flammenfärbung*.

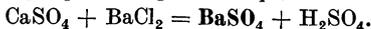
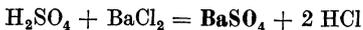
## 3. Barium Ba 137,4.

**Reaktionen auf Barium.** Verwende: Bariumchlorid  $\text{BaCl}_2$ .

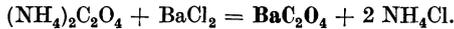
**Ammoniumcarbonat.** Mit Bariumsalzen erhält man einen *weißen Niederschlag* von Bariumcarbonat. Löslich in Säuren.



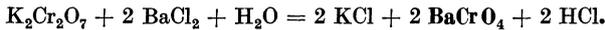
**Verd. Schwefelsäure, Calciumsulfat.** Mit diesen beiden Fällungsmitteln erhält man einen *weißen Niederschlag* von Bariumsulfat. Unlöslich in Säuren. In konz. Schwefelsäure unter Kompleksalzbildung löslich.



**Ammoniumoxalat.** Mit Bariumsalzen erhält man einen *weißen Niederschlag* von Bariumoxalat. Löslich in starken Säuren, wenig löslich in Essigsäure.



**Kaliumpyrochromat.** Mit Bariumsalzen gibt dieses Fällungsmittel einen *gelben Niederschlag* von Bariumchromat. Unlöslich in Essigsäure, löslich in starken Säuren.



**Flammenfärbung.** Bariumsalze geben eine *grüne* Flammenfärbung.

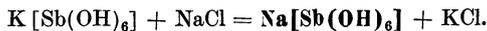
### e) Alkaligruppe.

Zu den Alkalimetallen, die in diesem Büchlein besprochen werden, gehören das Natrium, das Kalium und die Elementgruppe Ammonium  $\langle \text{NH}_4 \rangle$ . Diese drei geben weder mit verdünnter Salzsäure, noch mit Schwefelwasserstoff, noch mit Ammoniumcarbonat Niederschläge.

#### 1. Natrium Na 23,00.

**Reaktionen auf Natrium.** Verwende: Natriumchlorid NaCl.

**Kaliumantimoniat.** Die Natriumchloridlösung wird in einer Epruvette durch Kochen auf ein Drittel ihres Volumens eingedampft und unter der Wasserleitung gekühlt. Jetzt setzt man etwas Kaliumantimoniatlösung zu und erhält einen *weißen, kristallinen Niederschlag* von Natriumantimoniat. Die Lösung muß neutral, oder schwach alkalisch reagieren, da sonst ein amorpher weißer Niederschlag von Antimonsäure ausfällt. Nur eine *kristalline* Fällung ist für Natriumantimoniat charakteristisch.



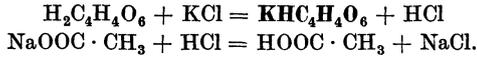
**Flammenfärbung.** Natriumsalze geben eine intensiv *gelbe Färbung* der Bunsenflamme.

#### 2. Kalium K 39,10.

**Reaktionen auf Kalium.** Verwende: Kaliumchlorid KCl oder Kaliumnitrat (Kalisalpeter)  $\text{KNO}_3$ .

**Weinsäure und Natriumacetat.** In einer Epruvette dampft man eine Kaliumchloridlösung auf ein Drittel ihres Volumens ein und läßt erkalten. Mit einem Glasstab bringt man je einen Tropfen Natriumacetat, Weinsäure und Kaliumsalzlösung auf ein Uhrglas. Um die Kristallisation zu beschleunigen, reibt man mit dem Glasstab. Man kann auch einen Tropfen Äthylalkohol zusetzen, da der entstehende Niederschlag von Kaliumhydrogentartrat (Wein-

stein) in alkoholischer Lösung schwerer löslich ist. Natriumacetat wird zugesetzt, damit die bei der Reaktion entstehende Salzsäure abgestumpft wird.



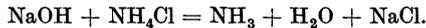
**Flammenfärbung.** Kaliumsalze färben die Flamme blaurot.

### 3. Ammonium.

Das Ammoniumion wird wegen seiner, namentlich mit dem Kalium, sehr großen Ähnlichkeit der Reaktionen hier beschrieben.

**Reaktionen auf Ammonium.** Verwende: Ammoniumchlorid  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

**Natronlauge.** Versetzt man eine Ammoniumchloridlösung mit Natronlauge und erwärmt, so beobachtet man einen Geruch nach Ammoniak. Man befeuchtet ein rotes Lackmuspapier und hält es so über die Epruvette, daß diese *nirgends berührt* wird. Das rote Lackmuspapier färbt sich blau. Die starke Natronlauge setzt die schwache Base Ammoniak in Freiheit, die dann das rote Lackmuspapier bläut.



**Neblers Reagens.** Sehr empfindliche Probe. Näheres siehe unter II-wertigem Quecksilber.

### f) Analysengang.

Dieser Analysengang ist zur Untersuchung einer Probelösung aufgestellt, die ein Kation und ein Anion enthält.

#### 1. Auffindung der Kationen.

**Natronlauge.** Zu 1  $\text{cm}^3$  der Probe gibt man etwa die gleiche Menge Natronlauge und erwärmt. Tritt ein **Geruch nach Ammoniak** auf bzw. wird ein **rotes Lackmuspapier gebläut**, so ist  $\text{NH}_4$ -Ion vorhanden. Im negativen Falle prüft man mit verd. Salzsäure auf die Elemente der Salzsäuregruppe.

α) Salzsäuregruppe.

Ag, Pb, Hg(I).

**Verd. Salzsäure.** Zu 1  $\text{cm}^3$  der ursprünglichen Probe gibt man 1  $\text{cm}^3$  verd. Salzsäure. Entsteht ein **weißer Niederschlag**, so kann das sein



Die *Identifizierung* erfolgt durch Übergießen des Niederschlages mit

<b>Ammoniak.</b>	
Der Niederschlag	{
	löst sich : Ag
	bleibt unverändert : Pb
	wird schwarz : Hg- (I)

Identitätsreaktionen sind durchzuführen mit:  $H_2S$  und  $NaOH$ .

Ist mit Salzsäure kein Niederschlag ausgefallen, so prüft man auf die Elemente der Schwefelwasserstoffgruppe.

β) Schwefelwasserstoffgruppe.

As, Sb, Sn, Cu, Hg[II], Bi, Cd, (Ag, Pb, Hg[I])<sup>1</sup>.

Die Probe, mit der man auf die Elemente der Salzsäuregruppe geprüft hat, wird mit soviel Schwefelwasserstoffwasser versetzt, bis die Eprouvette voll gefüllt ist. Es entsteht ein Niederschlag.

Der Niederschlag ist:

<b>schwarz bis braun</b>	<b>orange</b>	<b>gelb.</b>
Sn <sup>II</sup> , Cu, (Hg <sup>I</sup> ), Hg <sup>II</sup> Bi, (Pb), (Ag)	Sb <sup>III</sup> , V,	Sn <sup>IV</sup> , As <sup>III</sup> , V. Cd

**Gelbes Ammoniumsulfid.** Hat man an Hand der Farben bereits gewisse Schlüsse gezogen, so erfolgt die weitere Unterscheidung mit Ammoniumsulfid. Man nimmt etwa 2 cm<sup>3</sup> der *Flüssigkeit samt Niederschlag* heraus, gibt ebensoviel gelbes Schwefelammonium dazu und erwärmt.

**Der Niederschlag löst sich: As, Sb, Sn.**

Die Farbe des Niederschlages war:

<b>gelb</b>	<b>orange</b>	<b>braun</b>
As, Sn-(IV)	Sb	Sn-(II)

**Arsen oder Zinn (IV).** Die Unterscheidung, ob der gelbe Niederschlag aus Zinn(IV)-sulfid oder Arsensulfid besteht, geschieht durch **Natronlauge**. Zu 1 cm<sup>3</sup> der ursprünglichen Probe setzt man langsam einen größeren Überschuß (10 ccm) an Natronlauge zu und erhält einen **weißen Niederschlag**, der sich bei weiterem Zusatz wieder löst: **Zinn**. Entsteht kein Niederschlag, so war die gelbe Fällung **Arsensulfid**.

Identitätsreaktionen: Auf Sn die Leuchtprobe; auf As die Probe von **BETENDORF**; auf Sb die Hydrolyse mit  $H_2O$ .

Bei der Prüfung mit gelbem Ammoniumsulfid ist darauf zu achten, daß sich das Zinn(II)-sulfid verhältnismäßig schwer löst.

<sup>1</sup> Die eingeklammerten ( ) Elemente wurden bereits in der Salzsäuregruppe gefunden.

**Der Niederschlag löst sich nicht in Schwefelammonium**  
**Cu, Hg(II), Bi, Cd, (Pb), (Hg[I]).**

Die Farbe des Niederschlages ist:

<b>schwarz bis braun</b>	<b>gelb</b>
Cu, Hg-(II), Bi, (Hg[I]), (Pb)	Cd.

**Kupfer, Quecksilber oder Wismut.** Die Identifizierung erfolgt mit **Natronlauge**. Zu 1 cm<sup>3</sup> der ursprünglichen Probe setzt man einige Tropfen Natronlauge. Entsteht *nicht sofort* ein Niederschlag, so füllt man die Epruvette mit Natronlauge auf. Dies muß deshalb geschehen, weil die Wismutsalze in stark saurer Lösung vorliegen und daher erst mit viel Natronlauge, bei Anwesenheit dieses Salzes, eine Fällung zu erhalten ist.

Die Farbe des Niederschlages ist:

<b>blau</b>	<b>gelb</b>	<b>weiß</b>
Cu	Hg(II)	Bi

Identitätsreaktionen: Mit NaOH und NH<sub>3</sub>. Auf Cu mit K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]; auf Bi mit Stannitlösung; auf Hg-II mit SnCl<sub>2</sub>.

Hat man auch in der Schwefelwasserstoffgruppe keinen Niederschlag bekommen, so prüft man weiter auf die Elemente der Ammoniumsulfidgruppe.

**γ) Ammoniumsulfidgruppe.**

(Co, Ni), Fe, Cr, Mn, Al, Zn.

**Ammoniumchlorid und Ammoniumsulfid.** Zu 1 cm<sup>3</sup> der ursprünglichen Probe gibt man das halbe Volumen Ammoniumchlorid (verhindert den Ausfall der Elemente der Erdalkaligruppe) und setzt *ein bis zwei* Tropfen Ammoniumsulfid zu. Es entsteht ein Niederschlag.

Die Farbe des Niederschlages ist:

<b>schwarz</b>	<b>grün</b>	<b>fleischfarben</b>	<b>weiß</b>
(Co, Ni) Fe(II), Fe(III),	Cr, CrO <sub>4</sub> ''	Mn-(II)	Al, Zn.

**Eisen(II) oder Eisen(III).** Die Unterscheidung zwischen Eisen(II)- und Eisen(III)-salzen erfolgt durch **Natronlauge**. Tritt eine **grüne Fällung** auf: **Eisen(II)**. Eine **rotbraune Fällung** zeigt **Eisen(III)** an.

**Aluminium oder Zink.** Zu 1 cm<sup>3</sup> der ursprünglichen Probe gibt man tropfenweise Kaliumhexacyanoferrat(II) dazu: **Weißer, voluminöser Niederschlag: Zink. Kein Niederschlag: Aluminium.**

Eine weitere Unterscheidungsmöglichkeit hat man mittels der *Cobalt-nitratreaktion* (S. S. 49).

Identitätsreaktionen: Mit NaOH und  $\text{NH}_3$ . Auf  $\text{Fe}^{\text{II}}$  :  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , auf  $\text{Fe}^{\text{III}}$  :  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; auf  $\text{Mn}^{\text{II}}$   $\text{HNO}_3$  konz. und  $\text{PbO}_2$ ; auf  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2$  und NaOH; auf Al und Zn :  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ .

Ist die Prüfung auf die Elemente dieser Gruppe negativ ausgefallen, so wendet man sich der Erdalkaligruppe zu.

#### δ) Erdalkaligruppe.

Ba, Ca, Mg.

**Ammoniumchlorid und Ammoniumcarbonat.** Zu 1  $\text{cm}^3$  der ursprünglichen Probe setzt man 0,5  $\text{cm}^3$  Ammoniumchlorid und 1  $\text{cm}^3$  Ammoniumcarbonat und kocht. Es tritt ein **weißer Niederschlag** auf.

Der Niederschlag kann enthalten: **Ba, Ca.**

Magnesium fällt bei Anwesenheit von Ammoniumsalzen nicht aus.

**Calcium oder Barium.** Zu 1  $\text{cm}^3$  der ursprünglichen Probe setzt man **Calciumsulfat** zu.

**Weißer Niederschlag: Ba. Kein Niederschlag: Ca.**

Identitätsreaktionen: Auf Ba :  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; auf Ca mit Ammoniumoxalat.

**Magnesium.** Um auf Magnesium zu prüfen, setzt man Natriumphosphat und 1—2 Tropfen Ammoniak zu: **Weißer, kristalliner Niederschlag** zeigt Magnesium an. Der Niederschlag wird unter Umständen erst beim Kochen kristallin.

Identitätsreaktion: Probe mit NaOH.

#### ε) Alkaligruppe.

Na, K, (Ammonium).

Wenn die bisherigen Gruppenreaktionen negativ verliefen, so können bei richtiger Arbeitsweise nur mehr diese drei Kationen vorhanden sein.

**Natrium.** Man dampfe 2  $\text{cm}^3$  der ursprünglichen Probe auf  $\frac{1}{3}$  ihres Volumens ein und läßt erkalten. Mit dem Glasstab gibt man einige Tropfen auf ein Uhrglas und fügt ebensoviel Kaliumantimoniat zu: **Weißer Niederschlag: Natrium.** Hat man keinen Niederschlag erhalten, so prüft man weiter auf Kalium.

**Kalium.** Von der eingedampften Probe werden einige Tropfen auf ein Uhrglas gegeben und die gleiche Menge Natriumacetat und Weinsäure zugesetzt. Tritt ein **weißer Niederschlag** auf, so war es **Kalium.** Die Reaktion wird deutlicher, wenn man einen Tropfen Äthylalkohol zusetzt bzw. mit dem Glasstab reibt.

**Ammonium** wurde bereits früher festgestellt.

**2. Prüfung auf Anionen.**

Die Anionen teilt man ein:

1. Flüchtige Säuren.
2. Säuren deren Silbersalze in verd.  $\text{HNO}_3$  unlöslich sind.
3. Säuren deren Silbersalze in verd.  $\text{HNO}_3$  löslich sind.
4. Sulfat.
5. Nitrat.

a) Flüchtige Säuren.

**Verd. Schwefelsäure.** Zu 1—2 cm<sup>3</sup> der ursprünglichen Probe gibt man verd. Schwefelsäure und erwärmt. Es entsteht ein farbloses Gas von folgendem Geruch:

Geruchlos	Nach Essig	Stechend	Stechend	Nach faulen Eiern	Nach bitteren Mandeln
$\text{CO}_3''$	Acetat	$\text{SO}_3''$	Lösung trübt sich gleichzeitig $\text{S}_2\text{O}_3''$	S''	CN'

Es entsteht ein braunes Gas, das nach nitrosen Dämpfen riecht:  $\text{NO}_2'$ . Hat man auf diese Weise die Anwesenheit einer flüchtigen Säure festgestellt, so identifiziert man noch mit Silbernitrat.

**Silbernitrat.** Zu 1 cm<sup>3</sup> der ursprünglichen Lösung gibt man einige Tropfen Silbernitrat zu und erhält einen Niederschlag. Der Niederschlag hat folgende Farbe:

Weiß (gelblich)	weiß, wird gelb dann schwarz	schwarz
$\text{CO}_3''\text{SO}_3''$ CN'	$\text{S}_2\text{O}_3''$	S''

Zu der Lösung die den Niederschlag enthält gibt man verd. *Salpetersäure*.

Der Niederschlag	{ löst sich nicht: S'', CN'
	{ löst sich: $\text{CO}_3''$ , $\text{SO}_3''$

Identitätsreaktionen: Auf  $\text{NO}_2'$  mit KJ; auf  $\text{SO}_3''$  mit  $\text{J}_2$  o.  $\text{KMnO}_4$ ; auf  $\text{S}_2\text{O}_3''$  mit  $\text{J}_2$ ; auf S'' mit  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ ; auf CN' Berlinerblaureaktion; auf  $\text{CH}_3\text{COO}'$  mit  $\text{FeCl}_3$ .

Konnte man mit verd. Schwefelsäure keine flüchtigen Säuren erkennen, so macht man als Nächstes einen Sodaauszug.

β) Sodaauszug.

**Natriumcarbonat, fest.** Da bei der Prüfung auf die übrigen Anionen manche Kationen störend wirken, werden sie mit Hilfe des Sodaauszuges in Form ihrer unlöslichen Carbonate entfernt.

Hat man durch die vorangegangene Prüfung auf Kationen Na, K oder  $\text{NH}_4$  festgestellt, so ist der Sodaauszug nicht erforderlich. An Stelle des Sodaauszuges tritt bei diesen 3 Ionen die ursprüngliche Probe.

Zu etwa 7 cm<sup>3</sup> der ursprünglichen Probe setzt man etwa vier Spatelspitzen festes Natriumcarbonat und *kocht unter ständigem Umschütteln einige Minuten*. Dann filtriert man den entstandenen Niederschlag ab und prüft eine Probe des Filtrates, ob auf Zusatz einer geringen Menge festen Natriumcarbonats keine Fällung mehr auftritt. Sollte dies der Fall sein, so setzt man neuerlich festes Natriumcarbonat zu der Gesamtmenge des Filtrates und kocht. Nun wird wieder filtriert und im Filtrat geprüft, ob auf Zusatz von festem Natriumcarbonat kein Niederschlag mehr ausfällt. Sollte dies eintreffen, so muß die soeben beschriebene Reaktion noch ein drittesmal durchgeführt werden. Gerade bei der Herstellung des Sodaauszuges muß mit besonderer Sorgfalt vorgegangen werden, da durch eine unvollständige Ausfällung der mit Natriumcarbonat fällbaren Kationen, eine Störung der später auszuführenden Reaktionen eintritt. Durch den Zusatz von Natriumcarbonat werden alle Kationen gefällt, außer den Alkalien und Ammonium. Sie befinden sich als Niederschlag (in Form ihrer Carbonate) am Filter. Das Filtrat wird nun in zwei Teile geteilt.

γ) Prüfung auf Anionen, deren Silbersalze in verdünnter Salpetersäure unlöslich sind.

**Verdünnte Salpetersäure.** Zu dem einen Teil ( $\frac{1}{3}$ ) des Filtrates, das man bei der Herstellung des Sodaauszuges gewonnen hat, kurz als Sodaauszug bezeichnet, gibt man ein kleines Stückchen blaues Lackmuspapier und säuert jetzt solange mit verd. Salpetersäure an, bis die Farbe des Lackmuspapieres auch nach kräftigem Umschütteln *rot bleibt*.

**Silbernitrat.** Zu 1—2 cm<sup>3</sup> dieses mit verd. Salpetersäure angesäuerten Sodaauszuges fügt man wenige Tropfen Silbernitrat. Es entsteht ein Niederschlag. Dieser hat folgende Farbe:

weiß	weißgelb	gelb	orange
$[\text{Fe}(\text{CN}_6)]'''', \text{CNS}',$ Cl'	Br'	J'	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]'''$
	Die Farbe ist schwer von weiß zu unter- scheiden.		

Zu dem mit Silbernitrat erhaltenen Niederschlag setzt man **Ammoniak** zu.

Der Niederschlag  $\left\{ \begin{array}{l} \text{löst sich: } [\text{Fe}(\text{CN})_6]''' \text{ Cl}' \\ \text{löst sich schwer oder nicht: Br}' \text{ J}' \text{ CNS}' [\text{Fe}(\text{CN})_6]''' \end{array} \right.$

**Bromid oder Jodid.** Die Unterscheidung, ob Bromid oder Jodid vorliegt, erfolgt durch Chlorwasser. Zu 2 cm<sup>3</sup> des mit verd. Salpetersäure angesäuerten Sodauszuges gibt man 1 cm<sup>3</sup> Chloroform und etwas Chlorwasser und schüttelt gut durch. Eine **violette Färbung** der Chloroformschicht zeigt **Jod** an, eine **braune Färbung Brom**.

Identitätsreaktionen: Auf  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]'''$  Berlinerblaureaktion; auf CNS' mit  $\text{FeCl}_3$ ;

δ) Prüfung auf Sulfat.

**Bariumchlorid.** Zu 1 cm<sup>3</sup> des mit verd. Salpetersäure angesäuerten Sodauszuges setzt man etwas Bariumchloridlösung zu: **Weißer Niederschlag**, der in Salpetersäure unlöslich ist, zeigt Sulfat an.

ε) Prüfung auf Anionen, deren Silbersalze in verdünnter Salpetersäure löslich sind.

**Verd. Essigsäure.** Hat man auch in der Gruppe δ kein Anion gefunden, so säuert man den zweiten Teil des Sodauszuges unter Anwendung des kleinen Lackmuspapierstreifens mit verd. Essigsäure an. Man darf mit dem Essigsäurezusatz nur soweit gehen, daß sich das Lackmuspapier gerade rötet.

**Silbernitrat.** Zu 2 cm<sup>3</sup> des mit Essigsäure gerade angesäuerten zweiten Teil des Sodauszuges fügt man einige Tropfen Silbernitrat. Man erhält einen Niederschlag.

Die Farbe des Niederschlages ist:

weiß	gelb	braunrot	braun
$\text{BO}_3'''$ , Tartrat	$\text{PO}_4'''$ $\text{AsO}_3'''$	$\text{CrO}_4''$	$\text{AsO}_4'''$
Oxalat			

Hat man auf diese Weise festgestellt, welches Anion bzw. welches Kation vorliegt, so muß man dieses Ergebnis durch einige Identitätsreaktionen sicher beweisen. Auf diese Identitätsreaktionen ist im Analysengang im Kleindruck hingewiesen.

**Borat, Oxalat oder Tartrat.** Borat gibt die Flamme mit grünem Rand (Borsäureester). Oxalat gibt beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konz. keine Verkohlungen. Tartrat verkohlt beim Kochen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und gibt die Silberspiegelreaktion.

**Phosphat oder Arsenit.** Arsenit gibt in salzsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff eine Fällung von Arsensulfid. **Phosphat** zeigt mit diesem Reagens keine Reaktion.

**Identitätsreaktionen.** Auf Borat : Flamme; auf Tartrat und Oxalatverkohlung, eventuell  $\text{CaCl}_2$ ; auf  $\text{PO}_4'''$  :  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ; auf  $\text{AsO}_3'''$  :  $\text{H}_2\text{S}$  auf  $\text{CrO}_4''$  :  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ; auf  $\text{AsO}_4'''$  :  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_2\text{S}$  und kochen.

ζ) Prüfung auf Nitrat.

In  $1 \text{ cm}^3$  des mit verd. Essigsäure angesäuerten Filtrates führt man die Ringreaktion durch. **Brauner bis violetter Ring : Nitrat.**

## C. Organischer Teil.

Die organischen Verbindungen enthalten immer Kohlenstoff. Ferner sind folgende Elemente sehr häufig in organischen Verbindungen zu finden: Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel, Halogen und in manchen Fällen auch noch andere Elemente.

### 1. Kohlenstoff.

**Erhitzen.** Man nimmt eine Spatelspitze Casein oder Zucker und erhitzt dieses auf einem Platinblech. Die Substanz verbrennt unter Zurücklassung einer geringen Menge Asche.

**Kupferoxyd.** Man vermengt Casein mit der doppelten Menge Kupfer(II)-oxyd in einem Reagensglas und erhitzt langsam. Das Kupferoxyd oxydiert den in jeder organischen Verbindung enthaltenen Kohlenstoff zu Kohlendioxyd, das mit Hilfe der Tröpfchenprobe mit Bariumhydroxyd (s. S.24) nachgewiesen werden kann.

### 2. Wasserstoff.

**Kupferoxyd.** Reaktionen wie unter Kohlenstoff. Der organisch gebundene Wasserstoff wird zu Wasser verbrannt.

### 3. Stickstoff.

Stickstoff ist ein wesentlicher Bestandteil aller Eiweißkörper (etwa 16%). Zum Nachweis von Stickstoff sind die beiden folgenden Reaktionen durchzuführen.

**Natronkalk.** In einem trockenen Reagensglas vermengt man eine Spatelspitze Casein mit der gleichen Menge Natronkalk und erhitzt vorsichtig. Der Stickstoff wird bei dieser Reaktion in Ammoniak übergeführt, das durch Geruch oder durch Blauwerden eines roten, feuchten Lackmuspapieres erkannt werden kann (nicht allgemein anwendbar).

**Natrium oder Kalium.** Zu einer Spatelspitze Casein gibt man in ein *trockenes* Reagensglas ein kleines Stückchen metallisches, blankes Natrium. Nun schmilzt man das Natrium mit der organischen Substanz. Das noch glühende Röhrchen taucht man in eine kleine, mit dest. Wasser halbvolle Abdampfschale. Das

Röhrchen zerspringt und der Inhalt löst sich in Wasser. (Vorsicht, da die Flüssigkeit leicht herumspritzt).

Die Lösung wird gut durchgemischt und abfiltriert. Zu einem Teil dieser Lösung gibt man 1 cm<sup>3</sup> frisch hergestellter Eisen(II)-sulfatlösung und 1—2 Tropfen Eisen(III)-chlorid. Dann kocht man kurz und säuert nach dem Abkühlen mit verdünnter Salzsäure an. Je nach der Menge des vorhandenen Stickstoffes entsteht eine *blaugrüne Färbung bis Fällung*. Diese Probe wird als Lasseignesche Probe bezeichnet.

#### 4. Schwefel.

In vielen organischen Substanzen ist Schwefel enthalten. So z. B. im Eiweiß in Form von Cystein, Cystin u. a. m. Der Nachweis von Schwefel wird wie folgt durchgeführt:

**Natriumpentacyanomono-nitrosoferrat(III).** Man verfährt genau wie bei der Lasseigneschen Probe. Zu dem Filtrat das man schließlich erhält, gibt man einige Tropfen Na<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO]. Es entsteht eine *violette Färbung*, die darauf beruht, daß der in organischen Verbindungen vorhandene Schwefel, durch Glühen mit Natrium in Natriumsulfid übergeführt wurde. Das Natriumsulfid kann auch mit Hilfe von Bleiacetat erkannt werden (schwarzer Niederschlag).

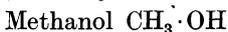
#### 5. Halogen.

**Kupferoxyd.** Einen ausgeglühten Kupferstab bringt man mit der halogenhaltigen Substanz in Berührung und hält diesen in die entleuchtete Flamme des Bunsenbrenners: *Kurzes grünes Aufleuchten*, zeigt Halogen an. (Bildung leicht flüchtiger Kupferhalogenide.) Dieser Versuch heißt auch Beilstein-Probe.

#### 6. Alkohole.

Die Alkohole besitzen als charakteristische Gruppe die OH-Gruppe. Man kann sie von den Alkanen dadurch ableiten, daß man ein oder mehrere Wasserstoffatome durch die OH-Gruppe ersetzt.

α) Methylalkohol.



Methylalkohol ist ein primärer, I-wertiger Alkohol. Er stellt eine wasserklare, giftige Flüssigkeit dar, die bei 65° siedet. Er ist in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar.

**Kaliumpyrochromat.** Zu 1 cm<sup>3</sup> Methylalkohol setzt man wenig Kaliumpyrochromatlösung, einige Tropfen konz. Schwefelsäure und erwärmt. Man beobachtet das Auftreten eines *stechenden Geruches* (Formaldehyd). Gleichzeitig färbt sich die *Lösung grün*.

Das Kaliumpyrochromat hat den Methylalkohol zu Formaldehyd oxydiert und wurde selbst dabei zu grünem Chrom(III)-salz reduziert.

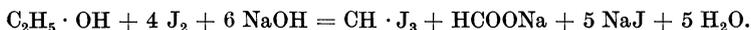
β) Äthylalkohol.



Äthylalkohol stellt eine angenehm riechende, wasserklare Flüssigkeit vor, die bei 78° siedet und in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar ist.

**Kaliumpyrochromat.** Zu 1 cm<sup>3</sup> Äthylalkohol gibt man einige Tropfen Kaliumpyrochromatlösung, einige Tropfen konz. Schwefelsäure und erwärmt. Es tritt ein *angenehmer Geruch* nach Acetaldehyd auf, gleichzeitig färbt sich die *Lösung grün*. Das Kaliumpyrochromat hat ähnlich wie bei Methylalkohol, den Äthylalkohol zum Acetaldehyd oxydiert und wurde dabei selbst zu grünem Chrom(III)-salz reduziert.

**Jodoformreaktion.** 2—3 Tropfen Äthylalkohol werden mit 1 cm<sup>3</sup> Jodlösung (Lugol) versetzt. Dann wird mit Natronlauge alkalisch gemacht. Nach dem Erwärmen tritt ein *gelber Niederschlag*, oder der *charakteristische Geruch* von Jodoform auf. (Die Bildung des Niederschlags bleibt häufig aus.)



**Essigsäure.** Zu 1 cm<sup>3</sup> Äthylalkohol gibt man die gleiche Menge Natriumacetat, oder Essigsäure die mit Natriumacetat gesättigt ist und etwas konz. Schwefelsäure. Unter dem Einfluß der konz. Schwefelsäure bildet sich Essigsäureäthylester, der einen angenehmen *obstartigen Geruch* besitzt.

Die konz. Schwefelsäure dient als Wasserentziehungsmittel.

γ) Glycerin.

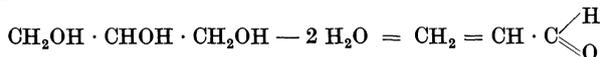
Propantriol.



Glycerin ist ein dreiwertiger Alkohol, mit zwei primären und einer sekundären Alkoholgruppe. Er stellt eine farblose, visköse, süßlich schmeckende Flüssigkeit dar, die mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnis mischbar ist. Es entsteht bei der Verseifung von Fetten. Die wasserfreie Flüssigkeit siedet bei 290° C und ist hygroskopisch. Bei 3% Wassergehalt sinkt der Siedepunkt auf 180°. In Äther ist Glycerin unlöslich.

**Kaliumhydrogensulfat.** In ein trockenes Reagensglas gibt man einen Tropfen Glycerin und etwa 2 Spatelspitzen wasserfreies Kaliumhydrogensulfat. Beim Erhitzen entsteht ein *brenzliger, stechender Geruch* nach verbranntem Fett. Hält man über das Reagensglas ein mit ammoniakalischer Silberlösung getränktes

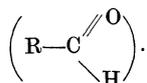
Filterpapier, so wird dieses schwarz. (Herstellung der ammoniakalischen Silbernitratlösung s. S. 33.) Das Kaliumhydrogensulfat entzieht einem Mol Glycerin 2 Mole Wasser und es bildet sich auf diese Weise ein ungesättigter Aldehyd, *das Acrolein*. Die Aldehyddämpfe wirken auf die ammoniakalische Silbernitratlösung reduzierend und das entstehende Silber ist die Ursache für die Schwarzfärbung.



**Kupfersulfat.** Zu 1 cm<sup>3</sup> Kupfersulfat gibt man einige Tropfen Natronlauge. Es entsteht ein *blauer Niederschlag* von Kupferhydroxyd. Fügt man Glycerin dazu, so erhält man eine *tiefblaue Lösung*, die unter dem Namen Heine's Reagens bekannt ist. Die Auflösung des Kupferhydroxyds beruht darauf, daß das Kupferhydroxyd mit dem Glycerin, als mehrwertigem Alkohol, eine komplexe, wasserlösliche Verbindung gibt.

### 7. Aldehyde.

Die Aldehyde besitzen als charakteristische Gruppe die Carbonylgruppe, deren Kohlenstoffatom einerseits mit einem Wasserstoffatom, andererseits mit einem Rest verbunden ist



#### α) Formaldehyd.

Methanal.



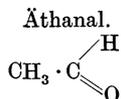
Formaldehyd ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, das sich in Wasser leicht löst. Die 40%ige wäßrige Lösung heißt Formalin.

**Silberspiegelreaktion.** Zu 1 cm<sup>3</sup> ammoniakalischer Silbernitratlösung (Bereitung s. S. 33) gibt man etwas Formaldehyd. Man erhält einen *schwarzen Niederschlag*. Durch die reduzierende Wirkung der Aldehydgruppe wurde das komplex gebundene Silber zu metallischem Silber reduziert.

**Fehlingsche Probe.** Man bereitet sich durch Mischen gleicher Teile Fehling I und Fehling II die Fehlingsche Lösung. Zu 2 bis 3 cm<sup>3</sup> Fehlingscher Lösung setzt man einige Tropfen Formaldehyd und erhitzt bis zum *beginnenden Sieden*. Man erhält einen gelb-

roten bis braunen Niederschlag von Kupfer(I)-oxyd. In der Fehling'schen Lösung haben wir zweiwertiges Kupfer in komplexer Bindung. Durch die reduzierende Wirkung der Aldehydgruppen, wird die II-wertige Kupferverbindung zu I-wertigem Kupferoxyd reduziert ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ).

β) Acetaldehyd.



Acetaldehyd ist eine farblose, bei  $21^\circ$  siedende Flüssigkeit, von fruchtartigem Geruch. Man führe mit Acetaldehyd sowohl die Silberspiegelreaktion, als auch die Fehlingsche Probe durch und beachte dabei, daß die Silberspiegelreaktion erst nach dem Erwärmen gelingt.

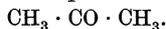
**Kaliumpermanganat.** Der Acetaldehyd läßt sich mit Kaliumpermanganat, unter Zusatz von verd. Schwefelsäure leicht zur Essigsäure oxydieren. (Erhitzen, Geruch nach Essigsäure).

## 8. Ketone.

Die Ketone besitzen ebenfalls die Carbonylgruppe, die beiderseits an Kohlenstoff gebunden ist ( $\text{R} - \text{CO} - \text{R}$ ).

Aceton.

Propanon.



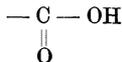
Aceton stellt eine farblose, angenehm riechende, brennbare Flüssigkeit dar, die bei  $56^\circ$  siedet und in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar ist. Es ist ein pathologischer Bestandteil des Harns.

**Liebensche Probe.** 1—2 Tropfen Aceton versetzt man mit  $1 \text{ cm}^3$  Natronlauge und gibt etwa  $1 \text{ cm}^3$  Lugolsche Lösung dazu. Man erhält einen gelben Niederschlag von Jodoform.

**Legalsche Probe.** 2—3 Tropfen Aceton werden mit  $1 \text{ cm}^3$  Wasser versetzt und einige Tropfen Nitroprussidnatrium zugegeben. Man macht mit Natronlauge alkalisch und erhält eine Rotfärbung, die nach dem Ansäuern mit Essigsäure in Burgunderrot übergeht.

## 9. Säuren.

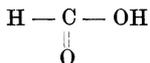
Die Carbonsäuren besitzen als charakteristische Gruppe die Carboxylgruppe



Das über Sauerstoff gebundene Wasserstoffatom dieser Gruppe, ist durch Metall ersetzbar. Man kann auf diese Weise die entsprechenden Salze erhalten. Je nach der Anzahl der Carboxylgruppen unterscheidet man ein-, zwei- und mehrbasische Säuren. Die organischen Säuren sind schwache Säuren.

α) Ameisensäure.

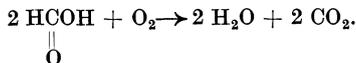
Acidum formicicum.



Die Ameisensäure stellt eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit dar. Siedepunkt 101°. Die Salze der Ameisensäure heißen Formiate.

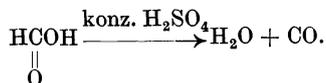
**Silberspiegelreaktion.** Zu 1 cm<sup>3</sup> ammoniakalischer Silbernitratlösung (Bereitung s. S. 33) gibt man etwas Ameisensäure und erwärmt. Es tritt im Reagensglas ein Spiegel von metallischem Silber auf.

**Kaliumpermanganat.** Zu 1 cm<sup>3</sup> Ameisensäure setzt man die gleiche Menge verd. Schwefelsäure und dann tropfenweise Kaliumpermanganat zu. Das violette Kaliumpermanganat wird entfärbt und gleichzeitig bildet sich Kohlenoxyd. In beiden Versuchen hat die Ameisensäure reduzierend gewirkt. Unter Sauerstoffaufnahme wird sie in Kohlendioxyd und Wasser gespalten.



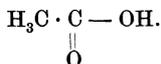
**Konz. Schwefelsäure.** Zu 1 cm<sup>3</sup> Ameisensäure gibt man die doppelte Menge konz. Schwefelsäure und erwärmt.

Das bei dieser Reaktion entstehende Gas wird entzündet. Es verbrennt mit *blauer Flamme* zu Kohlendioxyd. Die konz. Schwefelsäure wirkt hier wasserentziehend,



β) Essigsäure.

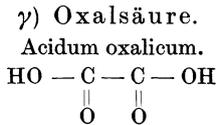
Acidum aceticum.



Die Essigsäure stellt eine farblose, stechend nach Essig riechende Flüssigkeit dar, die im reinen Zustande bei 16° erstarrt (Eisessig) und bei 118° siedet. Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

**Alkohol und konz. Schwefelsäure.** 1 cm<sup>3</sup> Essigsäure oder Natriumacetat wird mit 2 cm<sup>3</sup> Äthylalkohol unter Zusatz von etwas konz. Schwefelsäure erwärmt. Es tritt ein *obstartiger Geruch* nach Essigsäureäthylester auf. Der Prozeß der sich hier abspielt wird als Veresterung bezeichnet. Die konz. Schwefelsäure wirkt wasserentziehend.

**Eisen(III)-chlorid.** Vgl. S. 32.

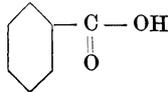
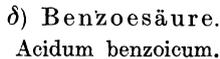


Die Oxalsäure ist eine zweibasische, organische Säure. Sie bildet zwei Reihen von Salzen, diese heißen Oxalate.

**Erhitzen.** Man erhitzt in einem Reagensglas etwas feste Oxalsäure. Die Oxalsäure verflüchtigt sich ohne Verkohlung.

**Konz. Schwefelsäure.** Zu einer Spatelspitze fester Oxalsäure setzt man 1 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure und erwärmt vorsichtig. Unter dem Einfluß der konz. Schwefelsäure zerfällt die Oxalsäure in Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd und Wasser. Kohlendioxyd wird durch die Tröpfchenprobe nachgewiesen (Ausführung s. S. 24). Das Kohlenmonoxyd erkennt man daran, daß das Gasmisch mit blauer Flamme brennt.

Vgl. auch S. 32.



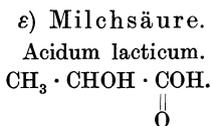
Benzoesäure C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH bildet farblose Kristalle, die in Wasser schwer löslich sind.

**Umkristallisieren.** In etwa 1 cm<sup>3</sup> heißem Wasser wird soviel Benzoesäure gelöst, bis die Lösung gesättigt ist. Dann gießt man die klare Flüssigkeit in eine neue Epruvette und kühlt unter der Wasserleitung ab. Schon während des Abkühlens beginnt ein Teil der Säure auszukristallisieren.

**Löslichkeit.** Eine Spatelspitze Benzoesäure wird in einem Reagensglas mit Wasser versetzt. Erst durch Zusatz von Natronlauge geht sie leicht in Lösung und kann durch verd. Salzsäure wieder ausgefällt werden.

**Trockenes Erhitzen.** Eine Spatelspitze Benzoesäure wird in einem trockenen Reagensglas erhitzt. Sie schmilzt und bildet zum Husten reizende weiße Dämpfe, die sich an der kalten Reagensglaswand als Beschlag absetzen (Sublimation).

**Calciumoxyd.** Eine Spatelspitze Benzoesäure wird in einem trockenen Reagensglas mit der doppelten Menge Calciumoxyd erhitzt. Es tritt ein deutlicher Geruch nach Benzol auf (Decarboxylierung).

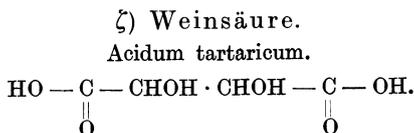


Die Milchsäure ist eine  $\alpha$ -Oxypropionsäure. Da sie ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt, kennt man von ihr 2 optisch aktive und eine inaktive racemische Form. Die Salze der Milchsäure heißen Lactate. Die Milchsäure kommt normalerweise in kleinen Mengen im Magensaft vor und kann unter pathologischen Umständen, dort in größeren Mengen auftreten. Sie entsteht bei der Milchsäuregärung verschiedener Zuckerarten und bei der Muskularbeit aus Glykogen über Glucose.

**Kaliumpermanganat.** Zu 1 cm<sup>3</sup> Milchsäurelösung setzt man etwa die gleiche Menge verd. Schwefelsäure und dann tropfenweise Kaliumpermanganat. Die *Lösung entfärbt sich* unter Bildung von Acetaldehyd und Mangan(II)-salz (Geruch nach Acetaldehyd). Ein mit ammoniakalischer Silbernitratlösung getränktes Filtrierpapier wird durch die entweichenden Dämpfe schwarz.

**Eisen(III)-chlorid.** Zu 1 cm<sup>3</sup> Milchsäurelösung setzt man 1 bis 2 Tropfen Eisen(III)-chlorid. Es entsteht eine *gelbgrüne Färbung*.

**Uffelmanssche Probe.** Zu 2 cm<sup>3</sup> Phenollösung setzt man 1 Tropfen Eisen(III)-chlorid zu. Es bildet sich eine *tiefviolette Färbung*. Setzt man nun Milchsäure zu, so schlägt die violette Färbung in *grün gelb* um.



Weinsäure, Dioxybernsteinsäure bildet farblose Kristalle, die in Wasser löslich sind. Sie hat zwei asymmetrische C-Atome. Ihre Salze heißen Tartrate. Weinstein = Kaliumhydrogentartrat, Seig-

nettesalz = Natrium-kalium-tartrat und Brechweinstein = Kalium-antimonyltartrat.

**Ammoniakalische Silbernitratlösung** (vgl. S. 33).

**Kupfersulfat.** Beim Versetzen einer Kupfersulfatlösung mit Natronlauge, entsteht ein hellblauer *Niederschlag von Kupfer(II)-hydroxyd*, der auf Zusatz von Seignettesalzlösung in eine *tiefblaue Lösung* übergeht. Diese ist unter dem Namen *Fehlingsche Lösung* bekannt. Das Kupferhydroxyd bildet mit dem Seignettesalz eine in Wasser lösliche, komplexe Verbindung. Ähnliche Eigenschaften wie die Weinsäure besitzen sämtliche mehrwertigen Alkohole (z. B. Glycerin).

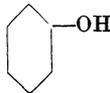
**Verkohlen** (vgl. S. 33).

## 10. Benzol.

Benzol ist eine farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruch. Benzol ist mit Wasser nicht mischbar, leichter als dieses und siedet bei 80°. Die Benzoldämpfe brennen mit stark rußender Flamme. Läßt man auf Benzol ein Gemisch von konz. Schwefelsäure und konz. Salpetersäure (Nitriersäure) einwirken, so erhält man Nitrobenzol.

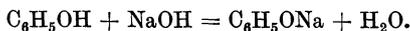
## 11. Phenole.

Ersetzt man im Benzol ein oder mehrere Wasserstoffatome durch die OH-Gruppe, so erhält man je nach der Anzahl der ersetzten Wasserstoffatome ein-, zwei- oder mehrwertige Phenole. Die Phenole besitzen sauren Charakter.



Das Phenol,  $C_6H_5 \cdot OH$  wird auch als Karbolsäure bezeichnet. Das Phenol bildet farblose, charakteristische Kristalle, die hygroskopisch sind und sich unter der Einwirkung von Luft rötlich färben.

**Natronlauge.** Ein paar Phenolkristalle werden mit Wasser versetzt. Sie lösen sich nur wenig. Auf Zusatz von etwas Natronlauge, tritt *Lösung* unter Phenolatbildung ein.



**Blaues Lackmuspapier.** Taucht man blaues Lackmuspapier in eine Phenollösung, so färbt es sich *rot*. Säurewirkung.

**Eisen(III)-chlorid.** Setzt man zu 1 cm<sup>3</sup> Phenollösung einen Tropfen Eisen(III)-chlorid zu, so tritt eine *violette Färbung* auf. Auf Zusatz von starken Säuren, z. B. Salzsäure, verschwindet diese

Farbe. Diese Reaktion wird von sämtlichen Verbindungen mit freien aromatischen Hydroxylgruppen gegeben.

**Bromwasser.** Zu wenigen Tropfen Phenollösung setzt man Bromwasser zu. Man erhält einen *weißen Niederschlag* von Tribromphenol. Diese Reaktion kann auch zur quantitativen Bestimmung von Phenol herangezogen werden.

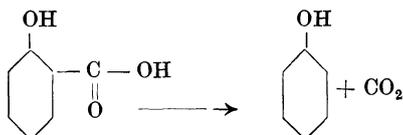
**Millons Reagens.** 1 cm<sup>3</sup> Phenollösung gibt mit einem Tropfen Millons Reagens eine Rotfärbung.

## 12. Salicylsäure.

Salicylsäure bildet farblose, in Wasser schwer lösliche Kristalle, die bei 155° schmelzen. Salicylsäure ist in Form von Acetylsalicylsäure der wirksame Bestandteil des Aspirins.

**Löslichkeit.** Etwas Salicylsäure wird in heißem Wasser gelöst. Beim Erkalten der Lösung kristallisiert sie wieder aus.

**Erhitzen.** Beim raschen Erhitzen von einigen Salicylsäurekristallen in einem trockenen Reagensglas, bildet sich unter Kohlendioxydabspaltung Phenol, das man an seinem Geruch erkennen kann.



**Natronlauge.** Setzt man zu einer wäßrigen Suspension von Salicylsäure in Wasser Natronlauge dazu, so lösen sich die Kristalle leicht unter Salicylatbildung auf.

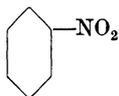
**Eisen(III)-chlorid.** Vgl. Phenol S. 71.

**Millons Reagens.** Vgl. Phenol S. 72.

## 13. Nitroverbindungen.

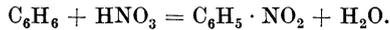
Die Nitroverbindungen haben am Kohlenstoff die Nitrogruppe —NO<sub>2</sub> gebunden. Die Nitroverbindungen der aromatischen Reihe stellt man durch Einwirkung von Nitriersäure auf die entsprechenden Körper dar. Die Nitroverbindungen der aliphatischen Reihe, haben nur untergeordnete Bedeutung.

### Nitrobenzol.



Nitrobenzol ist eine schwach gefärbte, bei  $209^\circ$  siedende, mit Wasser nicht mischbare, giftige Flüssigkeit. Sie besitzt einen Geruch, der an bittere Mandeln erinnert.

**Nitrierung.** Zu  $1\text{ cm}^3$  Benzol gibt man  $1\text{ cm}^3$  konz. Schwefelsäure und  $1\text{ cm}^3$  konz. Salpetersäure und schüttelt solange, bis man eine gleichmäßige Mischung erreicht hat. Diese Mischung gießt man in ein Reagensglas, das mit etwa  $10\text{ cm}^3$  Wasser gefüllt ist. Das gebildete Nitrobenzol sinkt in Form öligler Tropfen zu Boden.



Die konz. Schwefelsäure dient als wasserentziehendes Mittel.

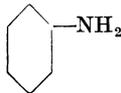
**Reduktion.** Zu einem Tropfen Nitrobenzol gibt man eine Spatelspitze Zinnpulver, etwas verd. Salzsäure und kocht längere Zeit. Man bemerkt, daß der Geruch nach bitteren Mandeln verschwindet und ein Geruch nach Anilin auftritt. Durch die reduzierende Wirkung des aus Zinn und Salzsäure gebildeten Wasserstoffes ist die Nitrogruppe in die Aminogruppe  $\text{NH}_2$ — übergeführt worden.

#### 14. Amine.

Ersetzt man im Ammoniak ein oder mehrere Wasserstoffatome durch organische Reste, so erhält man Amine. Man unterscheidet, je nach der Anzahl der ersetzten Wasserstoffatome, mehrere Klassen von Aminen, primäre, sekundäre und tertiäre. Die Amine sind basischer Natur und geben durch Addition mit Säuren Salze.

Aminobenzol.

Anilin.



Anilin ist im vollkommen reinem Zustande eine fast farblose, typisch riechende, giftige Flüssigkeit, die sich an der Luft rotbraun verfärbt. Man verwendet Anilin als Ausgangsmaterial für eine Reihe wichtiger Synthesen. Die Mischbarkeit mit Wasser ist gering.

**Löslichkeit.** Zu einigen Tropfen Anilin gibt man etwas Wasser und schüttelt durch. Man bemerkt, daß sich die zunächst gebildete *Emulsion* nach kurzer Zeit wieder in Wasser und Anilin scheidet. Setzt man verd. Salzsäure zu, so erhält man eine klare Lösung. Die Salzsäure hat unter Addition mit Anilin ein Salz, das Anilinchlorhydrat gebildet. Dieses ist in Wasser leicht löslich. Setzt man zu der Lösung von Anilinchlorhydrat, Natronlauge zu, so wird Anilin wieder in Form öligler Tropfen ausgeschieden.

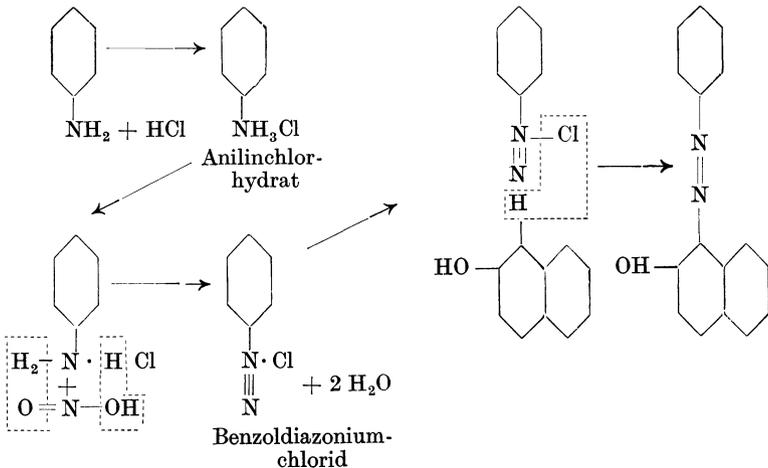
**Bromwasser.** Zu 1 cm<sup>3</sup> der Lösung von Anilin in Salzsäure setzt man Bromwasser zu. Es entsteht zunächst ein *fleischfarbener*, später *graugrüner Niederschlag* von Tribromanilin.

**Kaliumpyrochromat und verd. Schwefelsäure.** Einige Tropfen Anilin werden mit Kaliumpyrochromat und verd. Schwefelsäure versetzt. Es entsteht durch Oxydation ein *schwarzer Niederschlag* von Anilinschwarz, das ein echter Baumwollfarbstoff ist.

**Isonitrilreaktion.** Ausführung s. S. 76.

**Diazotieren.** Einige Tropfen Anilin werden in überschüssiger verd. Salzsäure gelöst, unter der Wasserleitung gekühlt und mit 1%iger Natriumnitritlösung versetzt. Man schüttelt das Gemisch, unter Wasserkühlung, durch ein bis zwei Minuten und setzt dann eine Lösung von einigen Krystallen  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphthol in Natronlauge zu. Es entsteht ein intensiv roter Farbstoff.

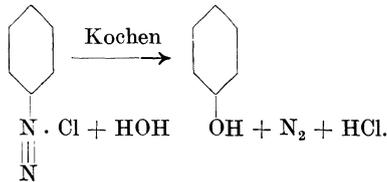
Das Anilin wird unter dem Einfluß der salpetrigen Säure, die aus dem Natriumnitrit unter der Einwirkung von Salzsäure entstanden ist, zu Benzoldiazoniumchlorid diazotiert. Diese Diazoverbindung koppelt mit dem  $\alpha(\beta)$ -Naphthol zu einem Diazofarbstoff. Formuliere die Diazoreaktion mit Sulfanilsäure.



Auch mit Phenol tritt in alkalischen Lösungen Azofarbstoffbildung ein; mit aromatischen Aminen muß in saurer Lösung gekuppelt werden.

**Kochen von Diazoniumsalz.** Man bildet aus einigen Tropfen Anilin, etwas Natriumnitrit und verd. Salzsäure, Benzoldiazoniumchlorid. Jetzt kocht man die Lösung und erkennt an dem Auf-

treten von Phenolgeruch, daß das Benzoldiazoniumchlorid beim Kochen mit Wasser, unter Stickstoffabspaltung, in Phenol und Salzsäure gespalten wurde.



### 15. Organische Halogenverbindungen.

Chloroform.

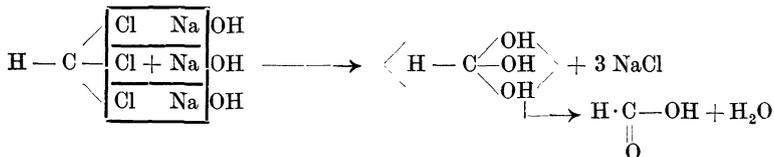


Chloroform ist eine farblose, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, die in der Medizin zur Inhalationsnarkose Verwendung findet. Chloroform ist  $1\frac{1}{2}$ mal so schwer wie Wasser, Siedepunkt  $61^\circ$ .

Setzt man Chloroform der Einwirkung von Licht und Luft aus, so wird es unter anderem zu sehr giftigem Phosgen und Salzsäure zersetzt. Als Stabilisator verwendet man deshalb 1% Alkohol. In Chloroform ist das Chlor nicht ionogen gebunden, daher mit Silbernitrat nicht nachweisbar.

**Silbernitrat.** In ein Reagensglas gibt man  $1 \text{ cm}^3$  Chloroform und das gleiche Volumen dest. Wasser und schüttelt gut durch. Das Auftreten eines Niederschlages bzw. einer Trübung zeigt uns an, daß sich das Chloroform zersetzt hat. Bei der Zersetzung ist auch Salzsäure entstanden und diese reagiert mit dem Silbernitrat unter AgCl-Bildung.

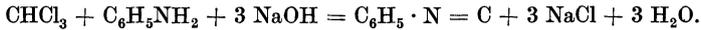
**Natronlauge.** Kocht man etwas Chloroform mit Natronlauge, so tritt eine Zersetzung des Chloroforms ein und es bildet sich über die unbeständige Orthoameisensäure die Ameisensäure, die vermittleils ihres Reduktionsvermögen erkannt werden kann.



**Heines Reagens.** Der Versuch wird genau so ausgeführt wie mit Natronlauge, nur wird statt dieser Heine's Reagens verwendet. Heine's Reagens enthält Kupfersulfat, Glycerin und Natronlauge. Unter dem Einfluß der im Heine's Reagens enthaltenen Natron-

lauge, bildet sich beim Kochen aus dem Chloroform die Ameisensäure und diese wirkt auf das in komplexer Form vorhandene Kupfersalz reduzierend. Dies erkennt man daran, daß sich ein *rötlicher bis gelblicher Niederschlag* von Kupfer(I)-oxyd bildet.

**Isonitrilreaktion.** Zu 1 cm<sup>3</sup> Chloroformwasser werden einige Tropfen Anilin, 1 cm<sup>3</sup> Natronlauge und 1 cm<sup>3</sup> Alkohol zugesetzt. Beim langsamen Erwärmen entsteht ein charakteristischer, höchst unangenehmer Geruch von Phenylisonitril, der die Anwesenheit von kleinsten Mengen Chloroform und primären Aminen (Anilin) anzeigt.



## D. Quantitative Analyse.

Das Ziel jeder quantitativen Analyse ist, über die mengenmäßige Zusammensetzung eines Körpers oder seiner Lösung Aufschluß zu erhalten. Hierfür sind der Hauptsache nach viererlei Verfahren gebräuchlich:

1. **Die gravimetrischen Methoden.** Man trachtet dabei, die einzelnen Bestandteile einer bestimmten Menge der zu untersuchenden Substanz in möglichst *unlösliche*, ihrer Zusammensetzung nach *bekannte*, Verbindungen überzuführen und diese zu wägen.

2. **Die maßanalytischen Methoden.** Diese werden genauer abgehandelt.

3. **Die colorimetrischen Methoden.** Durch Zusatz geeigneter Reagenzien zu der Lösung des Untersuchungsmaterials wird eine Färbung hervorgerufen, die in ihrer *Intensität* der Menge des gesuchten Stoffes proportional ist. Diese Farbintensität ist mit Hilfe optischer Apparate (Kolorimeter oder Photometer) meßbar.

4. **Die gasvolumetrischen Methoden.** Der gesuchte Stoff wird durch geeignete Behandlung in gasförmigen Zustand übergeführt und sein Volumen unter gleichzeitiger Kontrolle von Druck und Temperatur gemessen.

### Maßanalytische Verfahren.

Wir kennen verschiedene Arten von maßanalytischen Verfahren:

1. **Acidimetrie oder Alkalimetrie.** Sie beruht durchwegs auf Reaktionen saurer Lösungen mit basischen oder umgekehrt.

2. **Oxydations- und Reduktionsmethoden.** Mit Hilfe reduzierender oder oxydierender Maßflüssigkeiten wird das zu bestimmende Ion in eine andere Wertigkeitsstufe übergeführt. (Jodometrie und Manganometrie).

3. **Die Fällungsanalyse.** Die zur quantitativen Ausfällung eines gesuchten Körpers nötige Flüssigkeitsmenge wird gemessen.

Im Rahmen dieses Büchleins werden nur die beiden ersten Methoden besprochen.

## a) Begriffsbildung.

### 1. Konzentration.

Die Maßanalyse dient zur Ermittlung der Konzentration einer Lösung. Unter Konzentration ( $c$ ) versteht man die **Anzahl Gramm** gelöster Substanz in **100 cm<sup>3</sup> Lösung**.

### 2. Prozentgehalt.

Unter Prozentgehalt ( $p$ ) versteht man die **Anzahl Gramm** gelöster Substanz in **100 g** der fertigen Lösung.

### 3. Umrechnung.

Um von der Konzentration auf den Prozentgehalt umzurechnen, bedient man sich der Formel

$$c = p \cdot d$$

$c$  = Konzentration;  $p$  = Prozentgehalt;  $d$  = Dichte.

### 4. Normallösungen.

Unter einer Normallösung (n-Lösung) versteht man eine solche, *die in 1000 cm<sup>3</sup> fertiger Lösung, soviel Substanz gelöst enthält, als einem Gramm wirksamen Wasserstoff entspricht*. Diese Menge gelöster Substanz bezeichnet man als *Grammäquivalent*. Neben 1-normalen Lösungen verwendet man je nach den Erfordernissen 0.1, 0.01, 0.001 normale u. a. m. Der Begriff der Normallösung läßt sich in einfacher Weise an Hand des folgenden Beispiels erklären: Chlorwasserstoff, HCl, vom Molekulargewicht 36,5, enthält in einem Molekül 1 Atom Wasserstoff. Da das Atomgewicht des Wasserstoffes nahe gleich 1 ist, ergibt das in Grammen ausgedrückte Molekulargewicht (36,5) auch gleichzeitig das Grammäquivalent. Anders z. B. bei der Schwefelsäure, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Diese enthält in einem Molekül 2 Wasserstoff-Atome. Man muß daher das in Grammen ausgedrückte Molekulargewicht (98 g) durch 2 teilen, um das Äquivalentgewicht (49 g) zu erhalten. Diese Beziehung auf den Wasserstoff, gilt jedoch nur für den sog. „*wirksamen*“ Wasserstoff, d. h. den durch Metall ersetzbaren. Bei der Essigsäure z. B., die ja in ihrer Formel CH<sub>3</sub> · COOH zwar 4 H, aber nur ein durch Metall ersetzbares H enthält, ist das Grammäquivalent auch gleich dem Gramm-Molekül. In analoger Weise läßt sich das Äquivalentgewicht auch für solche Körper ausrechnen, die in ihrer Formel keinen Wasserstoff aufweisen. Im Natriumcarbonat, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, z. B. ersetzen die zwei Natriumatome zwei Atome Wasserstoff; das halbe Molekulargewicht in Grammen ergibt das Grammäquivalent.

Aus dieser Definition folgt zwanglos, *daß gleiche Mengen ver-*

*schiedener Normallösungen* (gleiche Normalität vorausgesetzt) *einander wirkungsgleich sind*, oder, wenn sie miteinander reagieren, eine Reaktion restlos zu Ende führen. Dies besagt, daß eine bestimmte Menge n-Salzsäure, im Hinblick auf ihre Acidität, mit derselben Menge einer n-Lauge, vollkommen gleichwertig ist. Immer wird ein Liter irgendeiner n-Säure, genau einen Liter irgendeiner n-Lauge neutralisieren.

### 5. Urtitersubstanz.

Um sich solche Normallösungen herzustellen, bedient man sich der sog. „Urtitersubstanzen“. Das sind Substanzen von größter Reinheit und von größter Beständigkeit gegen Luft- und Feuchtigkeitseinfluß. Zur Stellung einer 0,1 n-Lauge verwendet man Oxalsäure. Dieses Präparat läßt sich in hohem Reinheitsgrad herstellen und man wägt nun eine bestimmte Menge, und zwar 6,3025 g ab, löst diese in genau einem Liter reinem Wasser zu einer 0,1-n-Oxalsäurelösung. Gegen diese läßt sich dann die 0,1-n-Natronlauge stellen.

### 6. Näherungsverfahren.

Die Herstellung größerer Mengen von Normallösungen erfolgt am einfachsten nach dem „Näherungsverfahren“. Man fügt zu 10 l Wasser *etwas mehr* als die berechnete Menge konzentrierter Salzsäure und prüft die so erhaltene Lösung gegen reine Soda als Urtitersubstanz. Bei dieser Prüfung läßt sich genau ermitteln, um wieviel die hergestellte Salzsäurelösung zu stark ist. Daraus errechnet sich die Menge Wasser, mit der man verdünnen soll. Tatsächlich setzt man etwa um 10% *weniger* Wasser zu, mischt gut durch und prüft wieder. Durch abwechselndes Prüfen und Verdünnen nähert man sich so, der der Normalität genau entsprechenden Konzentration. — In der Praxis verwendet man in der Regel nicht 1-n-Lösungen, weil diese zu stark sind, sondern verdünntere Maßlösungen, z. B. 0,1-n- oder 0,2-n-Lösungen, bei der Mikroanalyse 0,01-n oder 0,001-n-Lösungen. Diese Flüssigkeiten enthalten dann nur einen entsprechenden Bruchteil des Grammäquivalents. Sie werden gleichfalls nach dem eben beschriebenen Näherungsverfahren hergestellt.

### 7. Faktor.

Der Faktor stellt jene Zahl dar, mit welcher die Anzahl der verbrauchten  $\text{cm}^3$  einer annähernd normalen Lösung multipliziert werden muß, um einer genau normalen Lösung zu entsprechen. Er läßt sich mit Hilfe der Urtitersubstanzen bestimmen. Man verwendet ihn dann, wenn bei der Herstellung der Normallösungen die theoretisch geforderte Genauigkeit nicht erreichbar ist. Man ver-

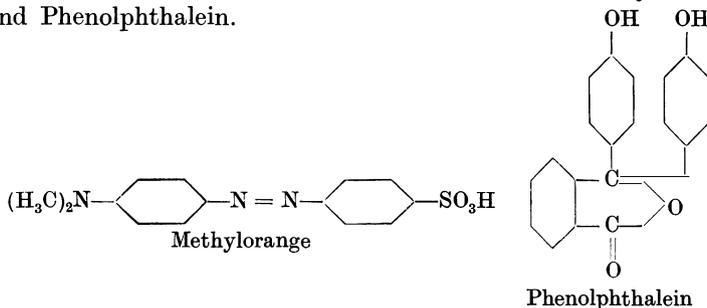
führt dann so, daß man statt der Erzielung genauer Normalität diese nur annähernd herstellt und dann bei der Berechnung einen Faktor verwendet.

### 8. Indikatoren.

Definition: *Indikatoren sind Stoffe, die durch Farbumschlag den Endpunkt einer Reaktion erkennen lassen.*

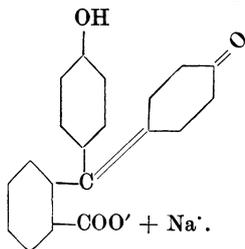
Lassen wir nämlich die Lösung einer Säure mit der Lösung einer Lauge reagieren, so ist der Endpunkt der Reaktion, der Äquivalenzpunkt, nicht ohne weiteres wahrnehmbar. Als geeignetes Hilfsmittel dienen hierfür die Indikatoren.

Für die Acidimetrie verwenden wir vor allem Methylorange<sup>1</sup> und Phenolphthalein.



Bei Methylorange wird der im Bereich  $p_H = 3,2 - 4,4$  auftretende Farbumschlag dadurch erklärt, daß das Alkalisalz der vorliegenden Sulfosäure gelb, die freie Säure jedoch rot gefärbt ist. Der „orangebraune“ Farbton gibt uns an, daß eben die ersten Spuren des Indikators eine Umwandlung in diesem Sinne erfahren haben. Dieser Farbton ist also für den oben angegebenen  $p_H$ -Bereich bezeichnend.

Bei Phenolphthalein, das in saurem Milieu obiger Formel entspricht und farblos ist, tritt in alkalischer Lösung gleichfalls Salzbildung ein. Es bildet sich dabei ein Körper von der untenstehenden Formel.



<sup>1</sup> Viel besser als Methylorange ist ein Mischindikator aus Methylorange und Indigocarmin. Anwendungsbereich wie Methylorange. Über  $p_H 4$  grün, bei  $p_H 4$  grau, und unter  $p_H 4$  geht die Farbe nach Violett.

Dieser enthält als chromophore Gruppe die chinoide Bindung, ist also gefärbt, und zwar rot. Der Umschlag von farblos nach rot oder umgekehrt, zeigt den  $p_H$ -Bereich 8, 2—10 an.

**Indikatorwahl.** Die Wahl des Indikators hängt von der Reaktion des bei der Titration entstehenden Endproduktes ab. Ist das entstehende Endprodukt hydrolytisch gespalten, so kann man, bei alkalischer Reaktion der Lösung, *nur Phenolphthalein*<sup>1</sup> als Indikator verwenden. Reagiert die Lösung des Endproduktes infolge Salzhydrolyse sauer, so kann man *nur Methylorange* als Indikator verwenden. Ist das Endprodukt der Titration nicht der Salzhydrolyse unterworfen, so kann man *beide Indikatoren* verwenden.

Um diese Angaben zu erklären, soll der Verlauf der Reaktionen näher erörtert werden.

#### α) Die Titration einer starken Säure:

Wird eine starke Säure mit einer starken Lauge neutralisiert, so nähert sich das  $p_H$  anfänglich sehr langsam dem Neutralpunkt  $p_H = 7$ . Denn auch geringe Reste noch nicht neutralisierter Säure genügen, zufolge deren hochgradiger Dissoziation, um die H-Ionenkonzentration hoch, d. h. das  $p_H$  niedrig zu erhalten. Fügt man weiter Lauge zu, so daß etwa 99% der Säure neutralisiert sind und nur mehr 1% freie Säure da ist, so wird sich das  $p_H$  wohl schon 7 nähern, aber doch erst etwa gleich 3 sein. Bei 100%iger Neutralisation ist aber das  $p_H$  gleich 7. Daraus geht hervor, daß der  $p_H$ -Wert in der Nähe des Äquivalenzpunktes *sehr rasch* ansteigt, daß also die Zugabe von *nur einem Tropfen* Lauge eine bedeutende Änderung des  $p_H$  verursacht. Der Verlauf des  $p_H$  entspricht dabei der Kurve (1). Dieses rasche Ansteigen des  $p_H$  vollzieht sich dabei zwischen 3 und 10 ( $p_H$ -Sprung). Wir können also *jeden beliebigen Indikator* wählen, der in diesem Bereich seinen Farbumschlag hat.

Ein völlig analoges Bild zeigt der Reaktionsverlauf bei Titration einer *starken* (d. h. stark dissoziierten) *Base*. Natürlich nähert sich das  $p_H$  dabei dem Äquivalenzpunkt von oben her.

#### β) Die Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base zeigt die zweite Kurve.

Wir ersehen daraus, daß sich das  $p_H$  dem Äquivalenzpunkt auch im Bereich von 3—5 *nur langsam* nähert. Es ist also in diesem Bereich *kein scharfer Umschlag* des Indikators zu erreichen.

<sup>1</sup> Der Satz gilt nur, wenn lediglich diese beiden Indikatoren zur Verfügung stehen.

Es entspricht auch dem endgültigen Reaktionsprodukt und der hier auftretenden Hydrolyse, daß der Äquivalenzpunkt im alkalischen Bereich liegt. Ist der Äquivalenzpunkt erreicht, so bewirkt der kleinste Teil überschüssiger, Lauge zufolge deren starker Dissoziation, den Farbumschlag des Indikators. Man muß also einen

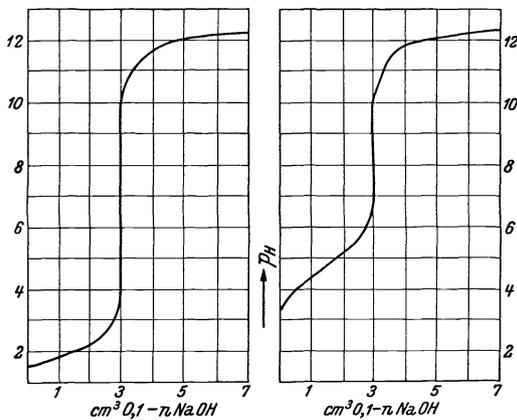


Abb. 1.

Abb. 2.

Indikator wählen, dessen Umschlagsbereich im alkalischen Gebiet liegt.

Umgekehrte Verhältnisse zeigen sich bei der

γ) Titration einer schwachen Base, mit einer starken Säure.

Hiebei erfolgt der sog.  $p_H$ -Sprung, d. h. das rasche Ansteigen des  $p_H$ , erst im sauren Bereich. Man ist in diesem Falle gezwungen, das bei  $p_H = 3,2 - 4,4$  umschlagende Methylorange zu verwenden.

Die Verwendung von schwachen Säuren oder schwachen Basen als Maßflüssigkeiten ist nicht gebräuchlich.

## b) Acidimetrie.

### 1. Verdünnte Schwefelsäure.

**Praktische Durchführung.** Die praktische Durchführung einer maßanalytischen Bestimmung sei an dem Beispiel der Schwefelsäure erläutert.

In vielen Fällen ist die zu untersuchende Lösung zu stark konzentriert. Käme sie unverdünnt zur Untersuchung, so würde

man zu viel Maßflüssigkeit verbrauchen. Wir messen also einen Teil (10 cm<sup>3</sup>) der Probe, verd. Schwefelsäure (Platzreagens), mit einer **trockenen**, oder mit einer zuvor mit einem Teil der Probe mindestens **dreimal ausgespülten** Pipette ab und fügen diese in einen *Meßkolben von 250 cm<sup>3</sup> Inhalt*. Dieser wird sodann bis zur Marke mit destilliertem Wasser angefüllt. Sowohl beim Abmessen mit der Pipette wie auch im Meßkolben muß die Marke mit dem unteren Rand des Meniskus der Flüssigkeit übereinstimmen.

Im Meßkolben wird die Lösung **gut durchgemischt** (verschlossenen Kolben verkehrt halten und schütteln) und stellt nun eine 25fache Verdünnung der ursprünglichen Probe dar. Davon wird ein entsprechender Teil mit einer Pipette (10 cm<sup>3</sup>) entnommen. Auch diese Pipette muß entweder **trocken** oder aber mit **der zu messenden Lösung ausgespült** sein. Unterläßt man das Ausspülen, so entstehen beträchtliche Fehler. Aus der Pipette läßt man die Lösung in ein gereinigtes Glasgefäß fließen (Pipette nicht ausblasen) und fügt einige Tropfen Indikator (Methylorange) zu. Nun wird der Stand der Natronlauge in der Bürette abgelesen und man läßt so lange Natronlauge zur Schwefelsäure zutropfen, bis der Indikator von rot nach *orangebraun* umschlägt. Dieser Umschlag soll auf Zusatz *eines* Tropfens stattfinden. Dann wird wieder an der Bürette abgelesen. Es seien dabei z. B. 13,8 cm<sup>3</sup> verbraucht worden. Auf Grund dieses Ergebnisses erfolgt die Berechnung der Konzentration (c) der Schwefelsäure folgendermaßen:

10 cm<sup>3</sup> sehr verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verbrauchen . . . 13,8 cm<sup>3</sup> 0,1 n-NaOH  
 äquivalent. . . . . 13,8 cm<sup>3</sup> 0,1 n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

1000 cm <sup>3</sup> n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> enthalten . . . . .	49,0	g	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
1000 cm <sup>3</sup> 0,1 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> „ . . . . .	4,9	g	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
1 cm <sup>3</sup> 0,1 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> „ . . . . .	4,9	mg	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
13,8 cm <sup>3</sup> 0,1 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	13,8 × 4,9 = 67,62	mg	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
10 cm <sup>3</sup> verd. Probe enthalten . . . . .	67,62	mg	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
250 cm <sup>3</sup> verd. Probe enthalten . . . . .	1690,50	mg	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
100 cm <sup>3</sup> ursprüngliche Probe enthalten . .	16905,0	mg	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	= 16,905	g	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

**c = 16,905**

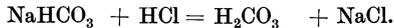
In analoger Weise erfolgt auch die Durchführung anderer acidimetrischer Bestimmungen. Bei manchen Lösungen wird allerdings von der Verdünnung im Meßkolben abgesehen. Wenn die Konzentration der ursprünglichen Lösung schon gering ist, wie z. B. beim Magensaft, nimmt man davon einen entsprechenden Teil mit der Pipette und verfährt weiter wie oben angegeben.

## 2. Magensafttitration.

Bei der Titration des (künstlichen oder nativen) Magensaftes haben wir in der Verwendung der beiden Indikatoren ein Hilfsmittel, um sowohl die Menge der *freien Salzsäure*, als auch die *Gesamtacidität* (bedingt durch freie Salzsäure, Milchsäure u. a.) zu bestimmen. Man titriert zu diesem Zweck 10 cm<sup>3</sup> der Untersuchungslösung zuerst mit *Methylorange* als Indikator, wobei man die der freien Salzsäure entsprechende Menge Natronlauge verbraucht. *Die freie Salzsäure wird in cm<sup>3</sup> 0,1 n-NaOH angegeben, die 100 cm<sup>3</sup> Magensaft verbrauchen. Indikator Methylorange.* Die Berechnung der Konzentration erfolgt nach obigem Schema. Sodann wird dieselbe Probe unter Zusatz von *Phenolphthalein* weiter titriert, wobei dann auch die schwachen organischen Säuren mit erfaßt werden. *Die Gesamtacidität wird in cm<sup>3</sup>, 0,1 n-NaOH angegeben, die 100 cm<sup>3</sup> Magensaft, Indikator Phenolphthalein, verbrauchen.* Dies geschieht deshalb, weil sie sich aus mehreren Komponenten zusammensetzt und eine Berechnung der Konzentration daher nicht möglich ist.

## 3. Natriumcarbonat.

Ferner soll noch auf die maßanalytische Bestimmung von *Natriumcarbonat* eingegangen werden. Die Reaktion dieser Verbindung mit Salzsäure geht in zwei Stufen vor sich



Führen wir die Titration mit *Phenolphthalein in der Kälte* durch, so wird so viel Salzsäure verbraucht, als der ersten Gleichung entspricht, da eine Lösung von NaHCO<sub>3</sub> ein p<sub>H</sub> von etwa 8 hat. Die Lösung wird also schon farblos, wenn die dem halben Carbonat entsprechende Menge 0,1 n-Säure zugesetzt ist. In diesem Fall wird bei der Berechnung das doppelte Äquivalentgewicht des Natriumcarbonates (2 × 53 = 106) einzusetzen sein, da ja ein *ganzes Mol Soda einem Grammatom Wasserstoff* entspricht. In der Hitze wird aber die Kohlensäure des Hydrogencarbonats abgegeben, so daß das p<sub>H</sub> über 10 steigt und das Phenolphthalein zeigt den Umschlag von rot nach farblos erst wenn das *ganze Natriumcarbonat* im Sinne der zweiten Gleichung umgesetzt ist.

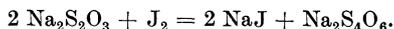
In gleicher Weise zeigt Methylorange in der Kälte bei *völliger Umwandlung* des Natriumcarbonats in Kohlensäure und Natriumchlorid einen Umschlag, da dieser Indikator gegen die schwache Kohlensäure unempfindlich ist. In den beiden letzten Fällen ist in die Berechnung ein halbes Mol (53 g) als Äquivalentgewicht einzusetzen.

#### 4. Natriumcarbonat neben Natriumhydroxyd.

Nach dem eben Gesagten haben wir auch die Möglichkeit, *Natriumcarbonat neben Natriumhydroxyd* zu bestimmen. Titriert man nämlich ein Lösungsgemisch dieser beiden Verbindungen unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator, so tritt der Farbumschlag in der Kälte ein, sobald das *ganze Hydroxyd neutralisiert und das Carbonat in Hydrogencarbonat* übergeführt ist. Es wird also dabei das *ganze Hydroxyd und das halbe Carbonat* erfaßt. Die hierfür verbrauchte Menge Salzsäure sei mit **a** bezeichnet. Setzt man zu der eben entfärbten Lösung noch Methylorange zu, so reagiert sie gegen diesen Indikator noch deutlich alkalisch, d. h. die Lösung erscheint gelb. Bis zum Farbumschlag des Methylorange ist wieder eine bestimmte Menge Salzsäure erforderlich, welche wir mit **b** bezeichnen wollen. Diese Menge entspricht der zweiten Hälfte des Carbonats. **2 b** entspricht also dem *ganzen Carbonat* und **a—b** dem *gesamten Hydroxyd*.

#### c) Jodometrie.

In derselben Weise wie bei der Acidimetrie, können auch andere Reaktionen, soweit sie quantitativ verlaufen und einen leicht erkennbaren Endpunkt besitzen, als Grundlage für maßanalytische Verfahren dienen. Als *Grundreaktion* der Jodometrie dient die Umsetzung von Natriumthiosulfat und Jod nach der Gleichung



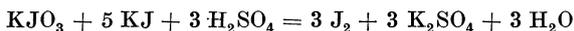
Diese Reaktion stellt eine Reduktion des elementaren Jods zum Jod-Ion dar.

Die Jodometrie ermöglicht in erster Linie die Bestimmung der Konzentration von *Jod- und Thiosulfatlösungen*. Die große Wichtigkeit dieses Verfahrens beruht jedoch auf der Möglichkeit, oxydierende und reduzierende Stoffe verschiedenster Art zu bestimmen. Fügt man nämlich zu der Lösung eines reduzierenden Stoffes, beispielsweise zu Schwefelwasserstoffwasser, so lange Jodlösung von bekanntem Gehalt, bis diese eben nicht mehr entfärbt wird, so hat man in der verbrauchten Menge ein Maß für die Konzentration der reduzierenden Lösung. Um oxydierende Substanzen zu bestimmen, fügt man zu deren Lösung einen Überschuß von Kaliumjodid. Diese Substanzen scheiden, bei Gegenwart von Säuren, eine der Menge des oxydierenden Körpers äquivalente Jodmenge aus. Diese wird mit Thiosulfat titriert.

**Indikator.** Obwohl bei der Umsetzung zwischen Thiosulfat und Jod die braune Jodlösung infolge Reduktion zu Jod-Ion entfärbt

wird, benützt man zum scharfen Erkennen des Umschlages dennoch die Stärkekleisterlösung als Indikator, die *freies Jod* mit *tiefblauer* Farbe anzeigt, sonst aber farblos ist.

**Stellung der Thiosulfatlösung.** Für die Stellung der Normallösungen geht man am besten von Kaliumjodat als Urtitersubstanz aus. Fügt man zu einer gewogenen Menge dieser Verbindung bei Gegenwart von Schwefelsäure einen Überschuß von Kaliumjodid, so wird nach der Gleichung

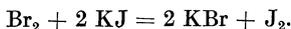


freies Jod ausgeschieden. Dieses wird mit der zu stellenden Thiosulfatlösung titriert und man kann auf diese Weise bestimmen, ob die Thiosulfatlösung die geforderte Normalität besitzt. Ist die Normalität kleiner, bzw. größer als gewünscht, so erhält man durch Hinzufügen von Thiosulfat bzw. durch Verdünnen eine Lösung gewünschter Normalität.

Hat man auf diese Weise eine genaue Thiosulfatlösung hergestellt, so ist mit deren Hilfe die Jodlösung zu erhalten. Das Jod wird dabei in einer wäßrigen Lösung von Kaliumjodid gelöst (Lugolsche Lösung). Es sei hier darauf hingewiesen, daß das Grammäquivalent einer Natriumthiosulfatlösung gleich dem Mol ist; denn 2 Mol Natriumthiosulfat entsprechen laut obiger Gleichung 1 Mol Jod, d. h. 2 Grammatomen Jod, diese aber entsprechen 2 Grammatomen Wasserstoff.

### 1. Bromwasser.

Als Beispiel einer jodometrischen Analyse sei die Bestimmung der Konzentration von *Bromwasser* angeführt. Bromwasser reagiert mit Kaliumjodid nach der Gleichung



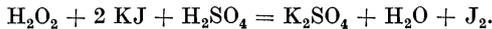
Es wird dabei die dem Brom äquivalente Menge Jod ausgeschieden. Man mißt mit der Pipette 10 cm<sup>3</sup> des zu untersuchenden Bromwassers ab und fügt dazu in einem Becherglas einen Überschuß von Kaliumjodid. Exakte Bestimmungen müssen allerdings im Schliffkolben durchgeführt werden. Das ausgeschiedene Jod wird mit 0,1 n-Thiosulfatlösung titriert. Der Indikator wird erst dann zugesetzt, wenn schon das meiste Jod reduziert, die Lösung also nur mehr sehr schwach gelb gefärbt ist. Zu der sodann tiefblauen Lösung wird solange Thiosulfat zugesetzt, bis eben Entfärbung eingetreten ist. Es seien dabei beispielsweise 8,5 cm<sup>3</sup> 0,1 n-Thiosulfat verbraucht worden. Die Berechnung erfolgt nach folgendem Schema:

10 cm <sup>3</sup> Bromwasser verbrauchen . . .	8,5 cm <sup>3</sup> 0,1 n-Thiosulfat
1000 cm <sup>3</sup> n-Br <sub>2</sub> enthalten. . . . .	80 g Br <sub>2</sub>
1000 cm <sup>3</sup> 0,1 n-Br <sub>2</sub> „ . . . . .	8 g Br <sub>2</sub>
1 cm <sup>3</sup> 0,1 n-Br <sub>2</sub> „ . . . . .	8 mg Br <sub>2</sub>
8,5 cm <sup>3</sup> 0,1 n-Br <sub>2</sub> „ . . . . .	8 × 8,5 = 68 mg Br <sub>2</sub>
10 cm <sup>3</sup> Bromwasser „ . . . . .	68 mg Br <sub>2</sub>
100 cm <sup>3</sup> „ „ . . . . .	680 mg Br <sub>2</sub>
<b>c = 0,68 g.</b>	

In derselben Weise ist auch der Gehalt von Chlorwasser zu bestimmen.

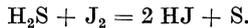
### 2. Wasserstoffperoxyd.

Auch Wasserstoffperoxyd, das zufolge seiner oxydativen Wirkung nach folgender Gleichung reagiert, kann jodometrisch bestimmt werden (Schwefelsäurezusatz).



### 3. Schwefelwasserstoff.

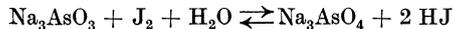
Der Bestimmung von Schwefelwasserstoff auf jodometrischem Wege liegt folgende Gleichung zugrunde.



Man läßt dabei zu einer gemessenen Menge Schwefelwasserstoffwasser so lange 0,1 n-Jodlösung zutropfen, bis bei Gegenwart von Stärkekleister eben eine dauernde Blaufärbung auftritt. Man kann auch aus der Bürette überschüssige Jodlösung zufließen lassen und den Überschuß nachher mit Thiosulfat zurücktitrieren.

### 4. Natriumarsenit.

Mit einer Natriumarsenitlösung reagiert Jod nach der Gleichung:

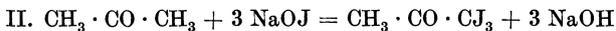


1 Mol Jod entspricht also 1 Mol Arsenit. Diese Reaktion geht jedoch in der angegebenen Form, nur bei einer bestimmten Wasserstoffionenkonzentration und zwar bei  $\text{p}_\text{H} = 8$  quantitativ vor sich. Deshalb setzt man zu der Arsenitlösung 2—3 Spatelspitzen Natriumhydrogencarbonat zu, fügt sodann überschüssige Jodlösung zu und bestimmt das restliche Jod mit Thiosulfat.

### 5. Aceton.

Zur Bestimmung von Aceton in wäßrigen Lösungen läßt man aus einer Bürette etwa 20 cm<sup>3</sup> 0,1 n-Jodlösung zu der Probe zu-

fließen und fügt nun bis zur deutlich alkalischen Reaktion Natronlauge zu. Hierbei bilden sich Jodoform und Hypojodit; das Jod wirkt nämlich nicht als solches auf das Aceton ein, sondern als Hypojodit, das sich aus Jod und Natronlauge bildet:



Man läßt die Lösung etwa 20 Minuten stehen, damit die Reaktion quantitativ zu Ende verläuft. Dann wird mit Salzsäure angesäuert, wobei das für die Jodoformbildung nicht verbrauchte Jod wieder in Freiheit gesetzt wird



und durch Titration mit Thiosulfat bestimmt werden kann. Da nach obiger Gleichung 3 Mol Jod einem Mol Aceton entsprechen, 1 cm<sup>3</sup> 0,1 n-Jodlösung also 0,967 mg Aceton entspricht, multipliziert man die cm<sup>3</sup>-Differenz zwischen verbrauchter Jodlösung und Thiosulfatlösung mit 0,967 und erhält damit die in der Probe vorhandene Menge Aceton in mg.

Das Anwendungsgebiet der Jodometrie beschränkt sich nicht auf die hier wiedergegebenen Verfahren. Vielmehr bestehen in der biochemisch-medizinischen Praxis noch eine ganze Reihe von Bestimmungen, die gleichfalls auf jodometrischem Wege durchgeführt werden. (Milchsäure-Bestimmung, Zucker-Bestimmung, Jodzahl-Bestimmung usw.)

#### d) Manganometrie.

**Grundgleichung und Grammäquivalent.** Als Maßlösung bei der Bestimmung reduzierender Lösungen wird oft Permanganat angewendet. Die Methode gründet sich darauf, daß 2 Moleküle dieser Verbindung in *saurer* Lösung 5 Atome Sauerstoff bei Gegenwart einer reduzierenden Substanz, als Sauerstoffacceptor, abgeben können.

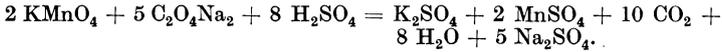
**Die Grundgleichung.** Bei Anwesenheit von Schwefelsäure, die man in der Regel zur Ansäuerung verwendet, lautet die Reaktionsgleichung:



Aus dieser Gleichung geht hervor, daß 2 Mol Kaliumpermanganat 5 Grammatomen Sauerstoff, d. h. 10 Grammatomen Wasserstoff entsprechen. Eine 1 n-Lösung von KMnO<sub>4</sub>, enthält daher  $\frac{1}{5}$  Mol = 31,606 g KMnO<sub>4</sub> im Liter.

**Stellung der Permanganatlösung.** Die Stellung dieser Normallösungen nimmt man meist unter Verwendung von *Natriumoxalat*

als Urtitersubstanz vor. Die dabei eintretende Reaktion entspricht der Gleichung



Greift man aus diesem Schema das Wesentliche, also die Oxydation der Oxalsäure heraus



so ist daraus ersichtlich, daß 1 Mol Oxalsäure einem Grammatom Sauerstoff, also 2 Grammatomen Wasserstoff entspricht. 1 Liter n-Oxalatlösung enthält also  $\frac{1}{2}$  Mol gelöst (66,9 g). Da Normallösungen ihrer Definition nach äquivalent sind, entspricht 1 Liter n-Kaliumpermanganatlösung derselben Menge n-Natriumoxalatlösung.

**Praktische Durchführung.** Die praktische Durchführung der Titration geschieht so, daß man zur Oxalatlösung etwa 10 cm<sup>3</sup> verdünnte Schwefelsäure zufügt und dann auf eine Temperatur von etwa 70° erwärmt. Jetzt läßt man ein paar Tropfen Permanganat zufließen. Anfangs dauert die Entfärbung einige Zeit. Hat sich eine gewisse Menge Mangan(II)-sulfat gebildet, das die Reaktion beschleunigt, so geht die weitere Entfärbung rasch vor sich und man titriert nun bis zum Auftreten der ersten, durch 30 Sekunden bleibenden Rosafärbung. Da die Permanganatlösung selbst intensiv gefärbt ist, erübrigt sich jeder Indikator. Der erste überschüssige Tropfen ist am Bestehenbleiben seiner Eigenfarbe kenntlich.

### 1. Ammoniumoxalat.

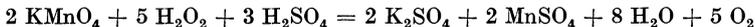
In der eben geschilderten Weise läßt sich auch freie Oxalsäure oder Ammoniumoxalat titrieren. Die Berechnung erfolgt nach beispielsweise Verbrauch von 14,3 cm<sup>3</sup> 0,1 n-KMnO<sub>4</sub> für 10 cm<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>-Oxalat wie folgt:

10 ccm <sup>3</sup> Ammoniumoxalat ver-	
bräuchen . . . . .	14,3 cm <sup>3</sup> 0,1 n-KMnO <sub>4</sub>
äquivalent . . . . .	14,3 cm <sup>3</sup> 0,1 n-(NH <sub>4</sub> OOC) <sub>2</sub>
1000 cm <sup>3</sup> n-(NH <sub>4</sub> OOC) <sub>2</sub> enthalten .	62,0 g (NH <sub>4</sub> OOC) <sub>2</sub>
1 cm <sup>3</sup> n-(NH <sub>4</sub> OOC) <sub>2</sub> „ .	62,0 mg (NH <sub>4</sub> OOC) <sub>2</sub>
1 cm <sup>3</sup> 0,1-n-(NH <sub>4</sub> OOC) <sub>2</sub> „ .	6,2 mg (NH <sub>4</sub> OOC) <sub>2</sub>
14,3 cm <sup>3</sup> 0,1-n-(NH <sub>4</sub> OOC) <sub>2</sub> „	14,3 × 6,2 = 88,66 mg
10 cm <sup>3</sup> Ammoniumoxalatlösung .	88,66 mg
100 cm <sup>3</sup> Ammoniumoxalatlösung .	886,6 mg (NH <sub>4</sub> OOC) <sub>2</sub>

$$c = 0,8866 \text{ g.}$$

## 2. Wasserstoffperoxyd.

Auch die Konzentration einer *Wasserstoffperoxydlösung* läßt sich mittels Permanganat bestimmen. Beide Körper sind zwar Oxydationsmittel, aber sie sind imstande, miteinander zu reagieren. Es wird bei der Reaktion Sauerstoff frei. Die entsprechende Gleichung lautet:



Die praktische Durchführung: Man verdünnt 10 cm<sup>3</sup> käufliches (etwa 3%iges) Wasserstoffperoxyd im Meßkolben mit destilliertem Wasser auf 100 cm<sup>3</sup>, nimmt davon 10 cm<sup>3</sup>, säuert mit 10 cm<sup>3</sup> verdünnter Schwefelsäure an und titriert *ohne Erwärmen* bis zur bleibenden Rosafärbung.

Da ein Mol Wasserstoffperoxyd bei dieser Reaktion 1 Atom Sauerstoff abgibt, also 2 Grammatomen Wasserstoff entspricht, enthalten 1000 cm<sup>3</sup> n-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  $\frac{1}{2}$  Mol = 17 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Die Berechnung der Konzentration erfolgt wie oben.

**Volumprocente.** Man pflegt die Konzentration von Wasserstoffperoxyd oft in *Volumprozenten* anzugeben und meint damit die Menge Sauerstoff in ccm, die 100 ccm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung abgeben können.

Für die Berechnung dient die Überlegung, daß 1 Mol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (34 g)  $\frac{1}{2}$  Mol Sauerstoff abgibt. Das Volumen eines halben Moles im gasförmigen Zustand (Normalbedingungen) ist  $22,4/2$  Liter = 11,2 Liter = 11200 cm<sup>3</sup>. Findet man bei Berechnung der Konzentration (Anzahl g in 100 cm<sup>3</sup>) z. B.  $c = 3,04$ , so gibt das Verhältnis

$$34 : 11200 = 3,04 : X$$

die Möglichkeit zur Berechnung der Volumprocente (X). In unserem Fall wäre:

$$X = \frac{3,04 \cdot 11200}{34} = 1001,4.$$

100 cm<sup>3</sup> dieser Wasserstoffperoxydlösung entwickeln 1001,4 cm<sup>3</sup> Sauerstoff, also 10,014 mal ihr eigenes Volumen. Man spricht hier von einer 10,014 volum-%igen Wasserstoffperoxydlösung.

Auch für die Permanganatmethoden gilt, daß damit ihr Anwendungsgebiet durchaus nicht erschöpft ist. Für eine Reihe klinischer und biochemischer Bestimmungen z. B. zur BlutCalcium-Bestimmung usw.) wird die Manganometrie praktisch verwendet.

## Sachverzeichnis.

- Acetaldehyd 67.  
Acetate 31.  
Aceton 67.  
—, jodometrische Bestimmung des 87.  
Acrolein 66.  
Acidimetrie 82.  
—, praktische Durchführung 82.  
Äquivalentgewicht s. Gramm-  
äquivalent.  
Aethanal 67.  
Aethanol 65.  
Aethylalkohol 65.  
Aldehyde 66.  
Alkalien, Gruppe der 54.  
Alkalimetrie 77.  
Alkohole 64.  
Aluminium 49.  
Ameisensäure 68.  
Amine 73.  
Ammonium 55.  
Ammoniumoxalat, Manganometri-  
sche Bestimmung des 89.  
Ammoniumsulfidgruppe 47.  
Ampholyte 5.  
Analysengang 55.  
—, Auffindung der Kationen 55.  
—, Auffindung der Anionen 59.  
Anilin 73.  
Antimon 44.  
Arsen 42.  
Arsengruppe 42.
- Barium 53.  
Beilstein, Probe 64.  
Benzoëssäure 69.  
Benzol 71.  
Bettendorfsche Probe 43.  
Blei 35.  
Bleiglätte 35.  
Blutlaugensalz, gelbes 29.  
—, rotes 30.  
Borax 30.  
Borsäure 30.
- Brechweinstein 71.  
Bromwasser, Titration des 86.  
Bromwasserstoffsäure 16.
- Cadmium 42.  
Calcium 53.  
Carbonylgruppe 66.  
Carboxylgruppe 67.  
Chrom 51.  
Chromkaliumsulfat 51.  
Chloride, Löslichkeit der 15.  
Chloroform 75.  
Chlorwasserstoff s. Salzsäure.  
Colorimetrie 77.  
Cyanide 28.
- Decarboxylierung 70.  
Diazoniumsalz 74.  
Diazotieren 74.  
Diphenylamin 21.  
Disproportionierung 37.  
Dissoziation des Wassers 7.  
Dissoziationsgrad 2.  
— der Säuren 3.  
— der Basen 3.  
Doppelsalze 4.
- Eigendissoziation des Wassers 7.  
Eisessig 31, 68.  
Eisen 47.  
Elektrolyte 1.  
Elektronenneutralität 14.  
Elektrolytische Dissoziation 1.  
Erdalkaligruppe 52.  
Essigsäure 31, 68.  
Essigsäureäthylester 65, 69.
- Faktor 79.  
Fällungsanalyse 77.  
Fehlingsche Lösung 71.  
—, Probe 66.  
[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>'''</sup> 30.  
[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>''''</sup> 29.

- Flammenfärbung von Barium 54.  
   Calcium 53.  
   Kalium 55.  
   Natrium 54.  
 Fluorwasserstoffsäure 18.  
 Formaldehyd 66.  
  
 Gasvolumetrische Methoden 77.  
 Gleichgewichtsreaktionen 6.  
 Glycerin 65.  
 Grammäquivalent 78.  
 Gravimetrische Methoden 77.  
 Gutzeit Priobe 44.  
  
 Halogen, Nachweis i. org. Verbindungen 64.  
 Heines Reagens 66.  
 Hydrolyse 7.  
  
 Indigocarmin 80.  
 Indikatoren 80.  
 Indikatorwahl 81.  
 Ionen 1.  
 Isonitritreaktion 76.  
  
 Jodoformreaktion 65.  
 Jodometrie 85.  
 Jodwasserstoffsäure 17.  
  
 Kaliumhexacyanoferrat (II) 29.  
 —, (III) 30.  
 Karbonate, Beständigkeit der 23.  
 —, Löslichkeit der 23.  
 Kalomel 37.  
 Kationen 1.  
 —, Nachweis der 55.  
 Kohlensäure 23.  
 Kohlenstoff 63.  
 Komplexsalze 4.  
 Konzentration 78.  
 Kupfer 40.  
 Kupfergruppe 39.  
  
 Lasseigne Probe 64.  
 Legalsche Probe 67.  
 Liebensche Probe 67.  
  
 Magnesiummischung 22.  
 Magnesium 52.  
 Mangan 50.  
 Manganometrie 88.  
 —, Praktische Durchführung der 89.  
 Marshe Probe 44.  
 Maßanalyse 77.  
  
 Massenwirkungsgesetz 5.  
 Mennige 35.  
 Methanal 66.  
 Methanol 64.  
 Methylalkohol 64.  
 Methylorange 80.  
 —, -Indigocarmin 80.  
 Milchsäure 70.  
 Millons Reagens 72.  
  
 Nachweis der Anionen 59.  
 —, der Kationen 55.  
 Natrium 54.  
 Natriumpentacyanomono-nitros-ferrat (III) 64.  
 Nährungsverfahren 79.  
 Neßlers Reagens 40.  
 Neutralisation 3.  
 Neutralsalze 4.  
 Nitrate 20.  
 Nitriersäure 71.  
 Nitrierung 73.  
 Nitrite 21.  
 Nitrobenzol 72.  
 Nitroverbindungen 72.  
 Normallösungen 78.  
  
 Organischer Teil 63.  
 Orthophosphorsäure 22.  
 Oxalsäure 32, 69.  
 Oxydation 13.  
 Oxydationsmethoden 77.  
 Oxypropionsäure ( $\alpha$ ) 70.  
  
 Phenole 71.  
 pH 9.  
 Phenolphthaleïn 80.  
 Phosphorsäure 22.  
 Präzipitat, Schmelzbares 39.  
 —, Unschmelzbares 39.  
 Propanon 67.  
 Propantriol 65.  
 Prozentgehalt 78.  
 Pyrophosphorsäure 22.  
  
 Quantitative Analyse 77.  
 Quecksilber, Einwertiges 37.  
 —, Zweiwertiges 39.  
  
 Reagenzienverzeichnis IX, X  
 Reduktion 13, 14.  
 Reduktionsmethoden 77.  
 Ring-Reaktion 20.  
 Rinnmannsgrün 49.

- Salizylsäure 72.  
 Salze 3.  
 —, Basische 4.  
 —, Einfache 4.  
 —, Doppel- 4.  
 —, Komplex- 4.  
 —, Neutrale 4.  
 —, Saure 4.  
 —, Typische 4.  
 Salzsäure 15.  
 —, Gruppe 34.  
 Salpetersäure 20.  
 Salpetrigesäure 21.  
 Säuren 1.  
 Schwefelnachweis i. org. Verbindungen 64.  
 Schwefeligesäure 25.  
 Schwefelsäure 18.  
 Seignettesalz 33.  
 Sodaauszug 859.  
 Stärkekleisterlösung 85.  
 Stellung von Salzsäure 78.  
 — — Thiosulfat 86.  
 Stickstoffnachweis in org. Verbindungen 63.  
 Sublimat 39.  
 Sulfate, Löslichkeit der 19.  
 Sulfide, in Ammoniumsulfid lösliche 39.  
 —, unlösliche 39.  
 Sulfit, Löslichkeit der 25.  
 Tartrate 33.  
 Theoretische Vorbemerkungen 1.  
 Thioschwefelsäure 27.  
 Titration von  
   Ammoniumoxalat 89.  
   Aceton 87.  
   Basen 82.  
   Bromwasser 86.  
   Magensaft 84.  
   Natriumarsenit 87.  
   Natriumcarbonat 84.  
   —, neben Natriumhydroxyd 85.  
   Schwefelwasserstoff 87.  
   Säuren 81.  
   Schwefelsäure 82.  
 Tröpfchenprobe 24.  
 Turnbullsblau 30.  
 Uffelmannsche Probe 70.  
 Umkehrbare Reaktionen s. Gleichgewichts-Reaktion.  
 Umkristallisieren 69.  
 Umrechnung von Konzentration auf Prozentgehalt 78.  
 Umschlagspunkte der Indikatoren 80, 81.  
 Wasser 1, 7.  
 Wasserstoff, Nachweis in org. Verbindungen 63.  
 Wasserstoffionenkonzentration 9.  
 Weinsäure 33, 70.  
 Weinstein 70.  
 Wismut 41.  
 Zink 48.  
 Zinn 45.