

# Einführung in das chemische und chemisch-analytische Praktikum

---

# Einführung in das chemische und chemisch-analytische Praktikum

Von

**Dr.-Ing. F. Martin**

Privatdozent am chemischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

---

Mit 7 Abbildungen



---

Druck und Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in **Braunschweig**

---

ISBN 978-3-322-98143-1

ISBN 978-3-322-98808-9 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-322-98808-9

**Alle Rechte vorbehalten.**

**Copyright, 1920, by Friedr. Vieweg & Sohn,  
Braunschweig, Germany.**

Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1920

---

## Vorwort.

---

Das vorliegende Bändchen ist nach seinem Titel eine „Einführung in das chemische und chemisch-analytische Praktikum“. In Anbetracht der mannigfachen Aufgaben des heutigen Chemikers ist man wohl in allen Hochschulkreisen der Meinung, daß es didaktisch und wirtschaftlich zweckmäßig ist, vor der Durchführung der analytisch wichtigen Reaktionen und Trennungen den Anfänger im chemischen Arbeiten an praktisch interessanten und zugleich theoretisch wichtigen chemischen Vorgängen experimentieren zu lassen. Es ist ohne Zweifel, daß dadurch nicht nur die Freude am Studium vergrößert, sondern auch das Interesse an der Eigenart der chemischen Vorgänge erhöht wird. So enthält diese Einführung nach einem kurzen Überblick über die Arbeitsmaterialien des Laboratoriums-Chemikers Anleitungen zur Ausführung einer Anzahl Versuche, die einerseits wichtige Grundgesetze chemischen Geschehens klar machen und andererseits den Studierenden mit Typen von Reaktionen bekannt machen sollen, die große technische Bedeutung haben. Besonders auch für die künftigen Chemielehrer an höheren Schulen dürften diese einführenden Versuche von Wert sein. Naturgemäß ließen sich Berührungspunkte mit Ausführungen ähnlicher Art in anderen einführenden Schriften, wie z. B. der „Praktischen Übungen zur Einführung in die Chemie“ von Smith-Haber, und „Experimentelle Einführung in die Chemie“ von v. Antropoff nicht vermeiden. Sind doch auch

schon eine Anzahl solch einführender Aufgaben infolge ihrer bewährten Brauchbarkeit bereits Allgemeingut geworden. Im Gegensatz aber zu den ebengenannten Werkchen, die dem Anfänger, besonders dem nur humanistisch vorgebildeten, wohl zu viel an physikalischer und theoretischer Chemie zumuten, sind die Aufgaben der vorliegenden Einführung auf solche über Atomhypothese, Massenwirkung, Katalyse und periodisches System beschränkt, machen dabei aber mit Wasserstoff und den Gasen der Atmosphäre, den Halogenen, sowie den industriell wichtigen Prozessen der Kontaktschwefelsäure und der Ammoniakverbrennung bekannt. Es wurde darauf Bedacht genommen, daß die Aufgaben mit möglichst einfacher und öfters zu verwendender Apparatur ausgeführt werden können.

Darauf folgen kurz einige theoretische Grundlagen der Analyse, die zur eigentlichen qualitativen Analyse überleiten.

Die Reaktionen der Kationen und Anionen sind nicht in der sonst üblichen Weise behandelt. Es sind, statt die Reaktionen der einzelnen Metalle und Säuren jeweils für sich aufzuführen, in den analytischen Gruppen vor allem die Kationen in ihren gemeinsamen Reaktionen zusammengefaßt, z. B. Sulfide, Hydroxyde usw. gemeinsam beschrieben und dann erst von jedem Kation die Sonderreaktionen aufgeführt, durch welche es sich von den übrigen Gliedern der Gruppe besonders unterscheidet. Diese Darstellungsart habe ich deshalb gewählt, weil der Studierende offenbar dadurch am besten einen Überblick über die Eigenschaften der Metalle einer Gruppe bekommt, wenn er die mit ein und demselben Reagens erzeugten Fällungen oder Färbungen für sämtliche Gruppenglieder nebeneinander ausführt. Durch Vergleich der eintretenden Reaktionen beim Versetzen mit Lauge, Ammoniak,

Schwefelammonium usw. wird der Studierende dann rasch die typischen Eigenschaften der Metalle einer Gruppe übersehen lernen.

Außerdem soll aber die vorliegende Einführung das Nachschreiben in der Vorlesung über analytische Chemie ersetzen, damit der Hörer der Ausführung der Reaktionen um so aufmerksamer folgen kann. Die Ausführung der Reaktionen in der Vorlesung geschieht aber m. E. am besten wieder so, daß man mit demselben Reagens in den Metallösungen einer Gruppe nebeneinander Fällungen, Färbungen usw. erzeugt und diese vergleichend bespricht.

Die Trennungsgänge der Kationen sind tabellarisch zusammengefaßt; man wird sich gern bei der Analyse an ein Schema halten, das sich leicht einprägt und deshalb für alle Durchschnittsanalysen Notwendigkeit wird. Auf Wiedergabe eines systematischen Trennungsgangs der Anionen wurde aber verzichtet, da er umständlich und daher ohne größere Anwendung und Bedeutung geblieben ist.

Herrn Professor Dr. L. Wöhler, dem Vorstande des chemischen Instituts an der hiesigen Technischen Hochschule, auf dessen Anregung hin das vorliegende Bändchen mitentstanden ist, sage ich herzlichen Dank für die mannigfachen Ratschläge und Unterstützung bei der Abfassung.

Darmstadt, im März 1920.

**Der Verfasser.**

# Inhaltsübersicht.

|  | Seite        |
|--|--------------|
| Vorwort . . . . .  | V            |
| Inhaltsübersicht . . . . .   | IX           |
| Periodisches System der Elemente . . . . .   | XII          |
| <b>Arbeitsmaterial und allgemeine Operationen . . . . .</b>                                      | <b>1—14</b>  |
| Über Glasmaterialien . . . . .   | 1            |
| Über Porzellangeräte . . . . .   | 4            |
| Über Platin . . . . .  | 4            |
| Über die Geräte aus anderen Metallen . . . . .   | 6            |
| 1. Gold 6, 2. Silber 6, 3. Nickel 7, 4. Kupfer und Eisen 7.                                      |              |
| Über Heizmittel . . . . .  | 8            |
| Bunsenbrenner 8, Gebläseöfen 11, elektrische Öfen 11.  |              |
| Über das Filtrieren . . . . .  | 12           |
| <b>Einführungsarbeiten . . . . .</b>   | <b>14—38</b> |
| Verzeichnis der anzuschaffenden Gegenstände und allgemeine Bemerkungen über Reagenzien . . . . . | 14           |
| 1. Die Herstellung einer Spritzflasche und einer Gasentwicklungsflasche                          | 16           |
| 2. Die Darstellung von Wasserstoff und Zinksulfat . . . . .                                      | 17           |
| 3. Das Äquivalent- und Atomgewicht des Zinks . . . . .   | 20           |
| 4. Herstellung von Quecksilbersulfid auf trockenem und nassem Wege                               | 22           |
| 5. Die atmosphärischen Gase und ihre Verbindungen . . . . .                                      | 24           |
| a) Sauerstoff 24, b) Stickstoff 30, c) Kohlendioxyd 33, d) Wasserdampf 34.                       |              |
| 6. Die Halogene Chlor, Brom und Jod . . . . .  | 36           |
| <b>Einige theoretische Grundlagen zur chemischen Analyse . . . . .</b>                           | <b>38—47</b> |
| Das Massenwirkungsgesetz . . . . .   | 38           |
| Die elektrolytische Dissoziation . . . . .   | 40           |
| Die Bildung von Niederschlägen . . . . .   | 43           |
| Die Hydrolyse . . . . .  | 45           |
| <b>Qualitative Analyse . . . . .</b>   | <b>48</b>    |
| Arbeitsplan . . . . .  | 48           |
| <b>Die Alkalien: Kalium, Natrium und das Radikal Ammonium . . . . .</b>                          | <b>49—53</b> |
| 1. Natrium . . . . .   | 49           |
| 2. Kalium . . . . .  | 50           |
| 3. Ammonium . . . . .  | 52           |

|   | Seite  |
|---|--------|
| <b>Die Reaktionen der gebräuchlichsten Säuren (Anionen): Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure</b> . . . . . | 54—59  |
| 1. Salzsäure . . . . .  | 54     |
| 2. Schwefelsäure . . . . .  | 55     |
| 3. Salpetersäure . . . . .  | 56     |
| <b>Die Erdalkalien: Barium, Strontium, Calcium</b> . . . . .  | 59—63  |
| 1. Die Carbonate . . . . .  | 60     |
| 2. Die Sulfate . . . . .  | 60     |
| 3. Die Chromate . . . . .   | 62     |
| 4. Die Oxalate . . . . .  | 62     |
| 5. Die Phosphate . . . . .  | 62     |
| 6. Die Hydroxyde . . . . .  | 63     |
| 7. Die Flammenfärbungen . . . . .   | 63     |
| <b>Die Kohlensäure</b> . . . . .  | 64     |
| <b>Das Magnesium</b> . . . . .  | 65     |
| <b>Die Erden: Aluminium und Chrom</b> . . . . .   | 66—74  |
| 1. Die Carbonate und Sulfide . . . . .  | 67     |
| 2. Die Hydroxyde . . . . .  | 68     |
| 3. Die Phosphate . . . . .  | 70     |
| 4. Die Chromsäure . . . . .   | 71     |
| Die Phosphorsalz- und Boraxperle . . . . .  | 73     |
| <b>Die Metalle der Schwefelammoniumgruppe: Eisen, Zink, Mangan, Kobalt und Nickel</b> . . . . .                   | 75—88  |
| 1. Die Sulfide . . . . .  | 76     |
| 2. Die Hydroxyde . . . . .  | 78     |
| 3. Die Carbonate . . . . .  | 80     |
| Sonderreaktionen der Metalle der Schwefelammoniumgruppe . . . .   | 81     |
| 1. Ferroionen 81, 2. Ferriionen 82, 3. Zink 83, 4. Mangan 84,   |        |
| 5. Kobalt 85, 6. Nickel 86.   |        |
| Die Phosphorsalz- und Boraxperle der Metalle der Schwefelammonium-  |        |
| gruppe . . . . .  | 87     |
| <b>Die Reaktionen der Phosphorsäure und Oxalsäure</b> . . . . .   | 88—93  |
| 1. Die Phosphorsäure . . . . .  | 88     |
| 2. Die Oxalsäure . . . . .  | 91     |
| Allgemeines zum Säurenachweis . . . . .   | 92     |
| <b>Die Metalle der Kupfergruppe: Silber, Quecksilber, Blei, Wismut, Kupfer, Cadmium</b> . . . . .                 | 93—109 |
| 1. Die Sulfide . . . . .  | 95     |
| 2. Die Hydroxyde . . . . .  | 99     |
| 3. Die Carbonate . . . . .  | 101    |
| 4. Die Jodide . . . . .   | 102    |
| 5. Die Chromate . . . . .   | 103    |
| 6. Die Chloride . . . . .   | 103    |

Inhaltsübersicht.

|  | XI<br>Seite    |
|--|----------------|
| Sonderreaktionen der Metalle der Kupfergruppe . . . . .  | 104            |
| 1. Silber 104, 2. Quecksilber 105, 3. Blei 106, 4. Wismut 107,<br>5. Kupfer 108, 6. Cadmium 109.   |                |
| <b>Die Metalle der Arsengruppe: Arsen, Antimon und Zinn . . . . .</b>  | <b>110—127</b> |
| 1. Die Sulfide . . . . .   | 112            |
| 2. Die Hydroxyde . . . . .   | 116            |
| Sonderreaktionen der Metalle der Arsengruppe. . . . .  | 119            |
| 1. Arsen 119, 2. Antimon 125, 3. Zinn 126.   |                |
| <b>Die Reaktionen des Schwefelwasserstoffs . . . . .</b>   | <b>127—129</b> |
| <b>Die Reaktionen der weniger häufig vorkommenden Säuren (Anionen) .</b>   | <b>130—164</b> |
| Gruppe A: Flußsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure, Kieselsäure und<br>Borsäure . . . . .  | 130            |
| 1. Flußsäure 130, 2. Kieselfluorwasserstoffsäure 133, 3. Kiesel-<br>säure 134, 4. Borsäure 136.  |                |
| Gruppe B: Bromwasserstoff-, Jodwasserstoff- und Blausäure . . . . .  | 137            |
| 1. Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure 137, 2. Sonder-<br>reaktionen der Blausäure 140.   |                |
| Gruppe C: Schweflige Säure und Thioschwefelsäure . . . . .   | 142            |
| 1. Allgemeiner Nachweis von Schwefel 142, 2. Schweflige<br>Säure 144, 3. Thioschwefelsäure 146.  |                |
| Gruppe D: Salpetrige Säure, Unterchlorige Säure, Chlorsäure und<br>Überchlorsäure . . . . .  | 149            |
| 1. Salpetrige Säure 149, 2. Chlorsauerstoffsäuren 151.   |                |
| Gruppe E: Ferrocyanwasserstoffsäure, Ferricyanwasserstoffsäure und<br>Rhodanwasserstoffsäure . . . . .   | 156            |
| Gruppe F: Essigsäure, Weinsäure und Citronensäure . . . . .  | 160            |
| 1. Essigsäure 160, 2. Weinsäure und Citronensäure 161, 3. Sonder-<br>reaktionen der Weinsäure 163, 4. Sonderreaktionen der Citronensäure<br>163, 5. Trennung von Phosphorsäure, Oxalsäure, Weinsäure und<br>Citronensäure 163. |                |
| Anhang.  |                |
| <b>Reaktionen der seltener vorkommenden Metalle . . . . .</b>  | <b>165</b>     |
| I. Die seltenen Alkalimetalle. . . . .   | 165            |
| 1. Lithium 165, 2. Rubidium und Cäsium 165.  |                |
| II. Die selteneren Metalle der Schwefelammoniumgruppe . . . . .  | 166            |
| 1. Beryllium 166, 2. Titan 166, 3. Zirkon 167, 4. Thor 167,<br>5. Uran 168, 6. Cer 169.  |                |
| III. Die selteneren Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe . . . . .  | 170            |
| 1. Thallium 170, 2. Vanadin 171, 3. Molybdän 172, 4. Wolfram 173,<br>5. Gold 174, 6. Platin 175.   |                |
| <b>Tabellarischer Anhang . . . . .</b>   | <b>177</b>     |
| <b>Sachregister . . . . .</b>  | <b>198</b>     |

## Periodisches System der Elemente von Lothar Meyer und Mendelejew.

| Gruppe :   | 0        | I                | II                            | III                           | IV                            | V                             | VI                            | VII                           | VIII  |
|------------|----------|------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---|
| Reihe :    |          |                  |                               |                               | RH <sub>4</sub>               | RH <sub>3</sub>               | RH <sub>2</sub>               | >RH                           | Grenzverbindungsformen  |
|            | R        | F <sub>2</sub> O | F <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | R <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | F <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | R <sub>2</sub> O <sub>6</sub> | R <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | F <sub>2</sub> O <sub>8</sub> R <sub>2</sub> O <sub>6</sub> R <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |
| <b>1.</b>  |          | H 1,008          |                               |                               |                               |                               |                               |                               |   |
| <b>2.</b>  | He 4,00  | Li 6,94          | Be 9,1                        | B 11,0                        | C 12,00                       | N 14,01                       | O 16,00                       | F 19,0                        | Erste kleine Periode  |
| <b>3.</b>  | Ne 20,2  | 23,00 Na         | 24,32 Mg                      | 27,1 Al                       | 28,3 Si                       | 31,04 P                       | 32,06 S                       | 35,46 Cl                      | Zweite kleine Periode   |
| <b>4.</b>  | Ar 39,88 | K 39,10          | Ca 40,07                      | Sc 44,1                       | Ti 48,1                       | V 51,0                        | Cr 52,0                       | Mn 54,98                      | Fe 55,84 Co 58,97 Ni 58,68  |
| <b>5.</b>  |          | 63,57 Cu         | 65,37 Zn                      | 69,9 Ga                       | 72,5 Ge                       | 74,96 As                      | 79,9 Se                       | 79,92 Br                      | Erste große Periode   |
| <b>6.</b>  | Kr 82,92 | Rb 85,45         | Sr 87,63                      | Y 88,7                        | Zr 90,6                       | Nb 93,5                       | Mo 96,0                       |                               | Ru 101,7 Rh 102,9 Pd 106,7  |
| <b>7.</b>  |          | 107,88 Ag        | 112,4 Cd                      | 114,8 In                      | 118,7 Sn                      | 120,2 Sb                      | 127,6 Te                      | 126,92 J                      | Zweite große Periode  |
| <b>8.</b>  | X 130,2  | Cs 132,81        | Ba 137,37                     | La 139,0                      | Ce 140,26                     | Elemente der seltenen Erden   |                               |                               |   |
| <b>9.</b>  |          |                  |                               |                               |                               |                               |                               |                               |   |
| <b>10.</b> |          |                  |                               |                               |                               | Ta 181,5                      | W 184,0                       |                               | Dritte große Periode  |
| <b>11.</b> |          | 197,2 Au         | 200,6 Hg                      | 204,0 Tl                      | 207,2 Pb                      | 208,0 Bi                      |                               |                               | Os 190,9 Ir 193,1 Pt 195,2  |
| <b>12.</b> |          |                  | Rd 226,0                      |                               | Th 232,4                      |                               | U 238,2                       |                               | Vierte große Periode  |

Elemente der seltenen Erden { Pr 140,9 Nd 144,3 Sm 150,4 Eu 152,0 Gd 157,3 Tb 159,2 Dy 162,5 Er 167,7 Tm 168,5 Yb 173,5 Lu 175,0

## Arbeitsmaterial und allgemeine Operationen.

---

### Über Glasmaterialien.

Die meisten Gefäße, in denen der Chemiker seine Reaktionen durchführt, bestehen aus Glas, weil die Durchsichtigkeit des Glases ein leichtes Beobachten und Verfolgen derselben gestattet. Gefäße, in denen Reagenzien erhitzt werden, bestehen aus dünnwandigem Glas und vertragen infolgedessen rascheres Erhitzen, sogar bis zur Erweichungstemperatur. Natürlich sind diese dünnwandigen Gerätegläser, wie Reagensgläser, Bechergläser, Kolben und Glasröhren leicht zerbrechlich. Durch thermische Behandlung, d. h. durch besondere Abkühlung des bis zur Erweichung erhitzten Glases stellt man indessen sogenannte Hartgläser her, welche gegen Stoß und mechanische Zertrümmerungen widerstandsfähiger sind, als gewöhnliche Gläser. Doch muß man sich gerade bei diesen Hartgläsern davor hüten, durch scharfe Gegenstände die Oberfläche derselben zu verletzen, da gewöhnlich ein kleiner Ritz in dem Glas ein Springen beim Erhitzen bewirkt.

Man teilt im großen Ganzen die Gläser in vier Sorten ein, nämlich in 1. Natrongläser, 2. Kaligläser, 3. chemische Spezialgläser, wie Jenaerglas und 4. Quarzgläser.

Das Natronglas oder thüringische Glas ist das normale Geräteglas, das Glas der Biegeröhren, Reagensgläser und einfacher Glasgeräte. Es erweicht bei dunkler Rotglut, bei 400 bis 500°, und wird leicht dünnflüssig. Infolge des leichten Flusses sind die Glasgeräte daraus meistens schlierenfrei. — Das Kaliglas, auch böhmisches Glas genannt, ist schwerer schmelzbar, erst bei 500 bis 600°. Es ist aber widerstandsfähiger als das Natronglas, auch teurer als dasselbe. Man stellt aber gute Gerätegläser für chemische Zwecke hauptsächlich aus Kaliglas her. Ein gutes Geräteglas mit eingezättem *R*

stellt die Firma Greiner & Friedrichs in Stützerbach in Thüringen her. Das sogenannte Jenaerglas ist ein von der Firma Schott und Genossen in Jena hergestelltes chemisches Spezialhartglas, das an seinem grünen opalen Schimmer leicht erkannt wird. Es ist bedeutend widerstandsfähiger gegen Temperaturwechsel als die bereits genannten Glassorten, schmilzt aber erst über  $700^{\circ}$  und erweicht gegen  $550^{\circ}$ , so daß Thermometer bis zu  $500^{\circ}$  daraus hergestellt werden können. Solche Thermometer sind mit Stickstoff gefüllt, damit das Quecksilber nicht siedet. Die Geräte aus Jenaerglas tragen innerhalb eines Kreises, den gelegentlich noch ein Quadrat umgibt, in grüner Farbe obigen Firmennamen und -ort.

Das Glas ist chemisch ein Alkalikalksilikat, von der ungefähren Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{O} \cdot (\text{K}_2\text{O}) \cdot \text{CaO}(\text{ZnO}, \text{BaO}, \text{PbO}) \cdot 6\text{SiO}_2$ . Das thüringische Glas enthält Natriumoxyd, das böhmische Glas Kaliumoxyd. Das Jenaerglas enthält je nach seiner Sorte noch Zink- und Bariumoxyd, auch andere Oxyde, sowie Borsäure. Man faßt das Glas physikalisch auf als eine unterkühlte Flüssigkeit von sehr großer Zähigkeit, d. h. eine Schmelze, die so träge kristallisiert, daß die Kristallisation erst nach sehr langer Zeit erfolgt und das Glas aus dem Schmelzfluß als amorpher Körper fest wird. Beim längeren Lagern des Glases bilden sich aber kleine Silikatkristalle, welche als Keime bewirken, daß beim Anwärmen des Glases die ganze Glasmasse nunmehr kristallisiert. Deshalb zeigt älteres Glas meistens die Eigenschaft des sogenannten Entglasens.

Aus seiner chemischen Zusammensetzung erklärt sich nun die Angreifbarkeit des Glases durch die verschiedenen chemischen Reagenzien. Vor allem ist das Glas gegen Wasser um so mehr empfindlich, je höher die Temperatur ist, bei welcher es mit Wasser zusammenkommt. Da Glas das Alkalisalz der schwachen Kieselsäure ist, so findet an seiner Oberfläche sogenannte Hydrolyse statt, derart, daß das Alkali,  $\text{Na}_2\text{O}$  oder  $\text{K}_2\text{O}$ , von dem Wasser herausgelöst wird und die unlösliche Kieselsäure auf dem Glas zurückbleibt. Diese Kieselsäure bildet eine schützende Haut gegen weiteren Wasserangriff, so daß durch Ausdämpfen Gläser verbessert und widerstandsfähiger gemacht werden können. Durch Säuren wird Kieselsäure nicht beeinflusst, so daß dieselben im allgemeinen keine größere Angriffsfähigkeit zeigen als Wasser. Die Gläser, selbst niedrig schmelzende, sind gegen Säuren im allgemeinen

ziemlich beständig. Dagegen lösen Laugen, wie Kalilauge, Natronlauge, Barytlauge, wässriges Ammoniak usw., die durch Hydrolyse gebildete Kieselsäurehaut auf, wodurch das Glas weiter angegriffen und zersetzt wird. Gegen Laugen sind deshalb die Gläser verhältnismäßig unbeständig, und zwar die Kaligläser weniger als die Natrongläser. Salzlösungen verhalten sich gegen das Glas wie Wasser, es sei denn, daß sie, wie Soda, unter Bildung von Lauge sich in Wasser auflösen.

Man beurteilt die Güte eines Glases dadurch, daß man die Angriffsfähigkeit durch Wasser, d. h. die Menge herauslösbarer Substanz bei bestimmter Kochdauer feststellt, und verwirft alle Gläser, die mehr als 0,6 mg Natriumoxyd pro Quadratcentimeter bei drei Stunden langem Erwärmen auf 80° abgeben.

Eine besondere Sorte Glas ist das Quarzglas. Die durchsichtigen Quarzgeräte bestehen aus geschmolzenem Bergkristall. Sie werden von den Deutschen Ton- und Steinzeugwerken, Charlottenburg, der Firma Heraeus in Hanau u. a. hergestellt. Billigere Gefäße werden aus Quarzsand gemacht und sind dann durch Luftblasen milchig getrübt und undurchsichtig. Der Vorteil des Quarzglases liegt vor allem in seinem hohen Schmelzpunkt von etwa 1600°, ferner in seiner Unempfindlichkeit auch gegen schroffen Temperaturwechsel infolge seines geringen Ausdehnungskoeffizienten, so daß glühende Quarzgläser ohne Schaden in Wasser von Zimmertemperatur abgekühlt und ebenso rasch angeheizt werden können, da auch starke Temperaturveränderungen, nicht wie im Glas, fast keine Spannungen hervorrufen. Ferner ist das Quarzglas, wie verständlich, sehr widerstandsfähig gegen Wasser und Säuren und ist nur gegen Laugen und basische Oxyde wenig widerstandsfähig. Für Reaktionen, bei denen das Licht mitwirkt, benutzt man mit Vorteil Quarzglas, da dasselbe in höherem Maße wie gewöhnliches Glas ultraviolettes Licht durchläßt. Dagegen zeigt das Quarzglas fast mehr wie jedes andere Glas Sprödigkeit. Bei längerem Erhitzen auf über 1000° wird es infolge Kristallisierens trüb, porös und brüchig.

Zum Beschreiben und Zeichnen von Glaswaren verwendet man Fettstifte von verschiedener Farbe, auch sogenannte Glastinte, die als Farbstoff Ruß enthält, für vorübergehende Zeichnung von Gläser. Für dauernde Bezeichnung verwendet man sogenannte Ätztinte, deren wirksamer Bestandteil Flußsäure ist.

### Über Porzellengeräte.

Viel weniger als Glas verwendet der Chemiker bei seinen Arbeiten im Laboratorium das undurchsichtige Porzellan, und zwar wird nur das sogenannte Hartporzellan, in den meisten Fällen glasiert, zu Tiegeln, Schmelzröhren, Bechern, Kasserollen, Schalen u. dergl. verwendet. Das Porzellan besteht hauptsächlich aus reinem Ton (Kaolin), einem Aluminiumsilikat, als Grundmasse, mit einer Glasur aus Feldspat, Quarz und Kalk, da der Scherben, obwohl gesintert, doch porös ist.

Das Porzellan ist bruchfester als Glas, verträgt rascheres und höheres Erhitzen; bei 1100° erst beginnt die Glasur zu erweichen. Schmelzen des Tons tritt aber erst über 1600° ein. Die größere chemische Widerstandsfähigkeit des Porzellans, vor allem gegen Alkali, im Gegensatz zu Glas ist hervorhebenswert. Man führt deshalb gerne chemische Operationen mit Laugen in Porzellanschalen oder -gefäßen durch. Gegen Wasser und Säuren verhält sich das Porzellan wie Glas. Die chemisch beste Ware wird von der Porzellanmanufaktur in Berlin hergestellt, erkenntlich an dem eingebrannten Szepter als Fabrikmarke. Auch das Meißner Porzellan, kenntlich an den gekreuzten Schwertern und das Porzellan der Firma Haldenwanger mit einem Pfeil als Fabrikmarke steht an Güte dem erstgenannten nicht viel nach. Das Geräteporzellan darf nicht dickwandig sein, da es ähnlich wie dickes Geräteglas beim Erhitzen springt. Besonders müssen auch Glühtiegel dünnwandig sein, um rasches Erhitzen auszuhalten.

### Über Platin.

Für viele analytische Operationen benötigt man ein Material von großer Unangreifbarkeit, vor allem bei hohen Temperaturen. Während Quarz und Porzellan diese Eigenschaft oft nicht in dem gewünschten Maße zeigen, verwendet man vor allem für Glüh- und Schmelzprozesse Plattingefäße. Das reine Platin schmilzt bei 1725°. Zwar ist das reine Platinmetall für Gebrauchsgegenstände zu weich, es wird deshalb mit 0,1 bis 1,5 Proz., oft auch mit mehr Iridium legiert, wodurch es nicht nur widerstandsfähiger wird gegen mechanische, sondern auch gegen chemische Einflüsse. Um das kostbare Material des Platins möglichst rein und den Plattingegenstand dadurch unverändert gebrauchsfähig zu

erhalten, muß man sich beständig vergegenwärtigen, gegen welche Verbindungen das Platin besonders empfindlich ist. Beim einfachen Erhitzen des Platins mit einer heißen Flamme bleibt es unverändert, da es, obwohl es sich bei feiner Verteilung bis 450° oxydiert, doch bei höherer Temperatur, infolge Zerfall des Oxyds in Sauerstoff und Metall, unverändert bleibt. Starke Säuren, selbst die reaktionsfähige Flußsäure, greifen Platin, vor allem bei Sauerstoffabwesenheit, so gut wie gar nicht an. Bei Gegenwart oxydierender Stoffe oder Sauerstoff selbst wird das Platin etwas angegriffen, um so weniger allerdings, je weniger Iridium es enthält. Nur in Königswasser löst sich das Platin auf; wenn es aber mehr als 20 Proz. Iridium enthält, ist es auch hierin fast beständig. Dagegen greifen vor allem schmelzende Alkalien das Platin stark an, indem sie mit Luftsauerstoff sich zu Superoxyden oxydieren, welche dann ihrerseits das Platin korrodieren. Auch Schmelzen von Soda und Pottasche lösen, besonders bei Gegenwart von Luftsauerstoff, das Platin etwas auf. Besonders bemerkenswert ist, daß auch elementares Chlor, Brom und Jod Platin angreifen, wenn auch langsam. Rascher verbindet sich Schwefel, auch in Form von Sulfiden, ferner Phosphor, Arsen, Antimon, Vanadin und ähnliche Elemente leicht mit Platin, besonders wenn ihnen Gelegenheit gegeben wird, durch Reduktion aus ihren Verbindungen während eines Schmelzprozesses zu entstehen. Dieser Reduktion wird aber durch die Eigenschaft des Platins Vorschub geleistet, in glühendem Zustande für Wasserstoff leicht durchlässig zu sein. Erhitzt man einen Platintiegel in einer Gasflamme, so wird deshalb immer etwas Wasserstoff aus dem Leuchtgas durch die glühende Platintiegelwand hindurch in das Innere des Platintiegels eindringen können. Aus diesem Grunde ist es stets gefährlich, Oxyde, die leicht reduzierbar sind, vor allem Schwermetalloxyde, in einem Plattingefäß zu erhitzen, denn die Metalle Silber, Kupfer, Blei, Zinn, Cadmium, Wismut, auch Arsen und Antimon legieren sich außerordentlich leicht mit Platin, vor allem bei höherer Temperatur. Quecksilber legiert sich damit schon bei gewöhnlicher Temperatur. Ferner verbindet sich Kohlenstoff, vor allem wie er in der leuchtenden Flamme vorhanden ist, leicht mit dem Platin zu einer grauschwarzen Verbindung, welche das Plattingefäß korrodiert. Man darf infolgedessen Plattingefäße nie in leuchtenden Flammen, sondern nur in nicht leuchtenden, d. h. solchen mit Luftüberschuß erhitzen. Eine Gebläseflamme schadet deshalb dem

Platin weniger, als die Flamme eines Bunsenbrenners. Ähnlich wie Kohlenstoff greift auch das Silicium das Platin leicht unter Silicidbildung an. Man erhitzt auch zweckmäßig Platingefäße nicht auf einem Wasserbad mit Kupferringen, sondern mit Porzellan- oder Quarzringen. — Das Reinigen der Platingefäße geschieht mechanisch mit feinem Seesand, chemisch durch Ausschmelzen mit Kaliumbisulfat. Man achte stets darauf, daß die Platingefäße möglichst glatt und poliert sind, da durch Knicke und Beulen, sowie durch Mattieren der Oberfläche die Angreifbarkeit erhöht wird. — Man kann kleine Defekte in Platingefäßen durch Zuschweißen ausbessern, indem man auf die defekte Stelle etwas Platinfolie legt, eine heiße Flamme darauf richtet und durch einen leichten Schlag bei Weißglut dieselbe auf die defekte Stelle aufschweißt. In ähnlicher Weise kann man Platindrähte zusammenschweißen. Man kann Platin mit Gold oder Platin in der Knallgasflamme löten.

Nur selten verwendet man Gefäße aus reinem Iridium, da dieses Material noch seltener und weil spröde, auch schwerer verarbeitbar ist als Platin. Auch Iridium besitzt wie Platin gegen die genannten Metalle und Metalloide eine bedeutende Angreifbarkeit, oxydiert sich und verflüchtigt sich in Sauerstoff noch leichter als dieses. Dagegen ist es ausgezeichnet durch seinen hohen Schmelzpunkt von etwa 2400°, so daß es hauptsächlich zur Durchführung von Reaktionen bei hohen Temperaturen in Frage kommt.

### Über die Geräte aus anderen Metallen.

**1. Gold.** Als Ersatz für das sehr teure Platin kann in vielen Fällen das Gold dienen. Wegen seiner Weichheit wird es zwar bis jetzt wenig benutzt. Es besitzt den Vorzug, gegen Säuren so beständig wie Platin zu sein, dagegen gegen Alkali eine größere Beständigkeit als das Platin zu zeigen. Der Nachteil des Goldes dem Platin gegenüber liegt hauptsächlich in seinem verhältnismäßig niedrigen Schmelzpunkt von 1064°, der ein leichtes Durchschmelzen, vor allem von dünnen Goldgegenständen in einer Gebläseflamme, zur Folge hat. Man benutzt mit Vorliebe das Gold zu Alkalischmelzen unter 1000°.

**2. Silber.** Häufiger als das Gold wird das Silber, vor allem im Laboratorium, verwendet. Es schmilzt zwar noch niedriger als das

Gold, bei 955°, und die Silbertiegel sind deshalb, um ein Durchschmelzen zu verhüten, meistens recht dickwandig hergestellt zwecks besserer Wärmeableitung. Das Silber verdankt seine häufigere Anwendung seiner relativen Beständigkeit Basen gegenüber, besonders bei Luftabschluß, so daß man Alkalischemelzen mit großer Vorliebe im Silbertiegel ausführt. Mit schmelzenden Oxydationsmitteln, wie Salpeter oder Superoxyden, ist natürlich der Angriff stärker, dagegen ist das Silber sehr geeignet, um Reaktionen mit wässrigen Laugen darin durchzuführen. Der basischere Charakter des Silbers im Vergleich zu Gold und Platin kommt in der leichten Angreifbarkeit durch Säuren zum Vorschein, indem vor allem die Salpetersäure das Silber schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch angreift und auflöst.

3. **Nickel.** Ähnlich wie das Silber ist das Nickel recht beständig gegen Alkali, sogar gegen oxydierende Schmelzen, die Salpeter oder Superoxyd enthalten. Man hat infolgedessen das Nickel als Ersatz für Silber vorgeschlagen. Es hat dabei noch den bedeutsamen Vorteil, daß sein Schmelzpunkt viel höher, als der des Silbers, erst bei 1500° liegt. Nur werden Nickelgefäße bei längerem Erhitzen über 800° sehr spröde, da oberhalb dieser Temperatur eine andere Kristallmodifikation des Nickels entsteht und dadurch das Metall brüchig wird. Das Nickel hat weiter die Eigentümlichkeit, empfindlich gegen kohlenoxydhaltige Flammen zu sein. Es entsteht jeweils ein schwarzer Ansatz eines Nickelkohlenstoffgemenges, der zur Schädigung des Tiegels allmählich beiträgt. Gegen Säuren ist das unedlere Nickel außerdem noch empfindlicher wie das Silber.

4. **Kupfer und Eisen** werden zur Herstellung von Geräten, in denen direkt chemische Operationen vorgenommen werden, infolge ihres unedlen Charakters wenig verwendet. Man fertigt aus diesen Metallen dagegen allerlei Hilfsgegenstände des Laboratoriums an. Dabei mache man es sich zur Regel, Kupfergegenstände möglichst blank zu halten, da dann eine weitere Zerstörung des Materials hintangehalten wird, während Eisengegenstände durchweg nach gründlicher Reinigung mit einem guten Lack überzogen sein sollen. Bemerkenswert ist noch, daß man für alkalische Schmelzen auch Stahltiegel verwendet, weil das Eisen gegen Alkali eine merkwürdige Angriffsfestigkeit zeigt. Größere Konzentrationen von Oxydationsmitteln, vor allem chlorhaltigen, greifen das Eisen rasch an. Schmelzen mit Kaliumchlorat, Salpeter und größeren

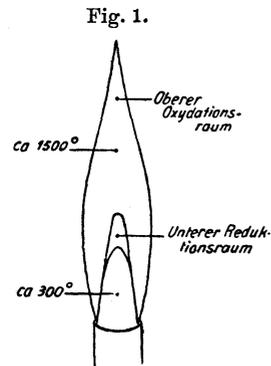
Konzentrationen von Superoxyden sind deshalb in Stahltiegeln schlecht ausführbar. Doch schadet ein geringer Angriff infolge der leichten Entfernbarekeit des gelösten Eisens und der Billigkeit des Materials bei vielen Schmelzen meistens nichts.

Für besondere Zwecke, wie zum Aufbewahren von Flußsäure und Wasserstoffsuperoxyd, benutzt man Gefäße aus Guttapercha, aus Stearinsäure, Paraffin oder mit Paraffin überzogene Glasflaschen.

### Über Heizmittel.

Der bis zur Zeit Bunsens in den fünfziger Jahren des vorigen Jahrhunderts gebräuchliche Spiritusbrenner wird heute im chemischen Laboratorium so gut wie gar nicht mehr verwendet. Er ist vollständig von dem von Bunsen erfundenen und nach ihm benannten **Bunsenbrenner** verdrängt worden. Dieser Bunsenbrenner besteht in der Hauptsache aus einem Brennerrohr mit Luftlöchern am unteren Ende, mit dem es auf einem Fuße aufsitzt mit einer Gasdüse. Durch die Gasdüse

strömt das Gas, d. h. Steinkohlengas, für das hauptsächlich der Brenner konstruiert wurde, ein und reißt durch die Luftöffnungen injektorähnlich atmosphärische Luft mit, auf dem Wege zur Brennermündung sich damit mischend. Das Leuchtgas besteht normalerweise aus 50 Proz. Wasserstoff, 35 Proz. Methan, 7 Proz. Kohlenoxyd, sowie einigen Prozenten schwerer Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Äthylen, Acetylen usw. Sehr oft enthält das Leuchtgas bei Mangel an Steinkohlen noch Wassergas beigemischt, welches durch Vergasung von Koks mit Wasserdampf



entsteht und hauptsächlich Kohlenoxyd und Wasserstoff zu ungefähr gleichen Teilen enthält. Die Giftigkeit des Leuchtgases wird durch solch einen Wassergaszusatz noch erhöht. Die Bunsenflamme (Fig. 1) wird durch einen bläulichen inneren Flammenkegel deutlich in zwei Teile getrennt. Die bläulich schimmernde innere Kegelzone der Bunsenflamme ist diejenige Zone, in welcher sich die Verbrennung des Methans sowie der übrigen Kohlenwasserstoffe vollzieht. Durch diese Zone

hindurch treten als Flammgase nur noch Kohlenoxyd und Wasserstoff als brennbare Gase, sowie Kohlensäure und Wasserdampf als bereits vorhandene fertige Verbrennungsprodukte. (Zwischen dem Mantel des blauen Innenkegels und dem äußeren Flammensaum befinden sich die vier Gase, entsprechend der Temperatur der Bunsenflamme in einem gewissen Verhältnis, das durch das sogenannte Wassergasgleichgewicht bedingt ist.) Am äußeren Flammensaum verbrennt dann das nach außen strömende Kohlenoxyd und der Wasserstoff mit der umgebenden atmosphärischen Luft vollkommen zu Kohlensäure und Wasser.

Entsprechend diesen Vorgängen ist die Temperaturverteilung in der Bunsenflamme keine gleichmäßige. Zwischen Brennerrohrmündung und innerem Kegelmantel herrscht eine Temperatur von kaum 300°, da in dieser Zone überhaupt keine Reaktion stattfindet und nur die rückstrahlende Wärme der oberen Flamme das zuströmende Gas vorheizt. In dem Mantel des inneren Kegels findet dann durch intensive Verbrennung ein Temperatursprung statt, so daß oberhalb der inneren Kegelspitze eine Temperatur von 1500° vorhanden ist. Diese Temperatur herrscht durchweg in dem ganzen Teil der Flamme zwischen innerem Kegel und äußerem Flammensaum. Da die Gase, welche aus dem inneren Flammenkegel kommen, wie erwähnt, Kohlenoxyd und Wasserstoff enthalten, so besitzen sie bei der hohen Temperatur vor allem starke Reduktionswirkung. Der nicht weit über der Spitze des Innenkegels gelegene Teil wird wegen seiner besonders kräftigen Reduktionswirkungen als sogenannter Reduktionsraum bezeichnet, weil Substanzen, in ihn eingebracht, nicht nur erhitzt und geschmolzen, sondern auch, falls sie durch Kohlenoxyd und Wasserstoff angreifbar sind, reduziert werden. Will man eine Reduktion vermeiden, so muß man das Glühen der Substanz im äußeren Flammensaum bzw. in der äußeren Flammenspitze vornehmen, wo der Sauerstoff der atmosphärischen Luft Kohlenoxyd und Wasserstoff verbrennt. Den oberen, gegen den äußeren Flammensaum gelegenen Teil nennt man deshalb den Oxydationsraum der Bunsenflamme, weil dort der Luftsauerstoff im Überschuß zutreten kann.

Beim Erhitzen von Gegenständen mit einer Bunsenflamme muß man darauf bedacht sein, dieselben nicht so tief in die Flamme einzusenken oder die Flamme so nahe an sie heranzubringen, daß dieselben in den kalten Innenkegel hineinragen. Besonders beim Erhitzen

von Tiegeln, die ohne weiteren Schutz im allgemeinen erhitzt werden, während man Bechergläser, Schalen usw. stets auf einem Drahtnetz oder einer Asbestplatte erhitzt, soll man das Erhitzen stets so vornehmen, daß die Spitze des Innenkegels sich unterhalb des Tiegel- oder Gefäßbodens befindet. Andernfalls treten, wie leicht verständlich, starke Spannungen in dem Tiegelmateriale dadurch auf, daß die kaum erhitzten Teile des Tiegels, welche in die kalte Flammenzone ragen, neben den hochoerhitzten Stellen der Tiegelwand, welche in der heißen Flamme sind, sich weniger ausdehnen als letztere; die so entstehenden Spannungen veranlassen ein Springen des Tiegels. Um die eben geschilderten ungleichen Temperaturverteilungen in der Bunsenflamme zu beseitigen, hat man einen besonderen Brenner, Mekerbrenner, konstruiert, der einen Bunsenbrenner darstellt, dessen Brennermündung durch eine Anzahl von siebartig gelegten Messingstäbchen in kleine Öffnungen zerteilt ist, so daß der Innenkegel sich in eine Anzahl sehr kleiner Kegelchen auflöst, die praktisch nicht mehr in Erscheinung treten.

Der Bunsenbrenner in seiner einfachsten Art hat nun verschiedene Verbesserungen erfahren. Im Teclubrenner ist die Luftzuführung besser regulierbar und kann so stark gemacht werden, daß der Innenkegel rauschend brennt und unter Entwicklung intensiverer Hitze sich auf eine kleine Fläche zusammenzieht. Durch die erhöhte Luftzufuhr findet beim Teclubrenner die Verbrennung auf einem kleineren Innenkegel statt, als beim einfachen Bunsenbrenner. Die Luftzufuhr darf indessen hier, wie auch beim normalen Brenner, nicht zu groß gegenüber der Gasmenge werden. Wenn zu viel Luft hinzutritt, so schlägt die Flamme zurück, d. h. sie brennt bereits beim Austritt aus der Düse im Rohr, erhitzt den Brennerfuß und kann den Gasschlauch zum Erweichen und Abschmelzen bringen, so daß das Gas aus demselben entweicht und sich dort entzündet. Es können auf diese Weise leicht Brände entstehen. Die zurückgeschlagene Flamme riecht charakteristisch und muß sofort gelöscht werden. Erst nach dem Abkühlen des Brennerrohres zündet man sie wieder neu an unter Verringerung der Luftzufuhr. — Ferner hat man je nach dem Verwendungszweck des Brenners der Brenneröffnung verschiedene Formen gegeben bzw. Aufsätze konstruiert, die man auf runde Brenneröffnungen aufsetzen kann, wie z. B. Teller- oder sogenannte Pilzaufsätze mit kleinen Öffnungen, Schlitzaufsätze, wodurch die Flamme die Gestalt einer dünnen Wand bekommt usw.

Ferner sind eine Anzahl Konstruktionen von Brennern bekannt, welche Luft- und Gaszufuhr zwangsläufig miteinander verbinden und gleichzeitig Anzündungsvorrichtungen verschiedenster Art aufweisen.

Zur Verminderung der Wärmeabstrahlung kann man in bewährter Weise einen Wärmeschutzofen verwenden, wie er früher von Hempel angegeben ist. Er dient hauptsächlich zum Glühen und Schmelzen und besteht aus einem inneren zylinderförmigen Glühofen aus porösem Tonmaterial oder dgl. mit gleichem Deckel, in welchen der Tiegel eingesetzt wird und einer äußeren Ofenhülle, in welcher seinerseits der Glühofen Platz findet, während zwischen den beiden Schamottehüllen hindurch die Flammengase abziehen.

Zur Erzielung höherer Temperatur, als sie mit der Bunsenflamme möglich ist, dient das **Gebälse**. Durch eine feine Spitze wird in eine Leuchtgasflamme Luft eingeblasen und dadurch sowohl die Entleuchtung als auch die Totalverbrennung des Gases in intensivster Weise herbeigeführt, so daß Temperaturen bis 1700° in der Gebälseflamme möglich sind. Eine weitere Steigerung der Hitzeentwicklung im Gebälse läßt sich noch dadurch erzielen, daß man statt atmosphärischer Luft reinen Sauerstoff einführt. Auf diese Weise erhält man eine Art Knallgasgebälse, dessen Flammentemperatur bei 2000° liegt und mit Hilfe dessen man bequem Quarz und Platin schmelzen kann.

Statt Leuchtgas kann man im Bunsenbrenner auch andere Gase verwenden, wenn man entsprechend dem Luftbedarf der verwendeten, verbrennbaren Gasgemische die Gasdüsenöffnung des Brenners verändert. Nur Acetylen macht wegen seines enorm hohen Luftbedarfes große Schwierigkeiten und kann nur aus ganz engen Röhren mit kleinster Brenneröffnung, mit Luft gemischt, entleuchtet gebrannt werden.

Für viele Laboratoriumszwecke, besonders dort, wo man eine offene Flamme vermeiden muß oder auch wo Flammengase irgendwie hinderlich und schädlich sind, benutzt man **elektrische Heizung**. Von den vier Arten des elektrischen Erhitzens, nämlich des Erhitzens im Wickelwiderstandsofen (Metalldraht oder -folie als Widerstand auf Schamottrohr), im Kurzschlußofen z. B. Kohlerohrofen (als Widerstand Kohlerohr), im Kryptol- oder Kohlegrießofen (als Widerstand Kohlegrieß) und Lichtbogenofen (als Widerstand Gas oder Dampf), kommt nur die erste Erhitzungsart für das analytische Arbeiten in Frage. Zur Erzielung niedrigerer Temperaturen bzw. zum Erhitzen von Flüssigkeiten in Glas

oder Porzellan benutzt man die elektrische Heizplatte, die gewöhnlich direkt an die vorhandene Leitung kurz geschlossen werden kann. Man verwendet sie da mit Vorliebe, wo es sich um das Erhitzen, Destillieren oder Trocknen von leicht entzündlichen Flüssigkeiten, wie Äther und Schwefelkohlenstoff handelt. Für Glüh- und Schmelzprozesse verwendet man elektrische Tiegelöfen oder Muffelöfen, gelegentlich auch Röhrenöfen. Der Heizdraht oder das Heizband in denselben besteht meistens entweder aus Chromnickeldraht (Ubbelohdeöfen von Fr. Hugershoff, Leipzig) oder aus Platinfolie (Firma W. C. Heraeus, Hanau). Die Chromnickelöfen können durchweg an die vorhandene Leitung kurz geschlossen werden, falls sie für die vorhandene Spannung gebaut sind; sie besitzen zum Schutz des Chromnickeldrahtes gegen den oxydierenden Luftsauerstoff eine Holzkohlenumhüllung, die von Zeit zu Zeit erneuert werden muß. Sie können bis zu Temperaturen von etwa 1000° gut benutzt werden. Die Platinöfen müssen durchweg mit Vorschaltwiderstand angeheizt werden und können dauernd bis zu Temperaturen von 1200° betrieben werden. Im allgemeinen genügen aber Chromnickelöfen für die Zwecke des Laboratoriums.

### Über das Filtrieren.

Zum Filtrieren, d. h. zum Scheiden von festen, suspendierten Teilchen vom flüssigen Suspensionsmittel, benutzt man Filtrierpapier, in selteneren Fällen Asbest oder Glaswolle. Das Filtrierpapier ist ungeleimter Zellstoff mit größerem oder geringerem Gehalt an Asche, d. h. Kieselsäure, Calciumoxyd, Magnesiumoxyd, Eisenoxyd u. dgl. Durch besonderes Behandeln mit Salzsäure und Flußsäure kann ihm der größte Teil der Asche entzogen werden. Die sogenannten quantitativen Filter, die bereits kreisrund zugeschnitten sind, werden auf diese Weise hergestellt und enthalten bei dem meist gebräuchlichen Durchmesser von 11 cm durchschnittlich 0,16 mg Asche. Das Filtrierpapier kommt in verschiedenen Dichten und Stärken und damit verschiedener Porengröße in den Handel. Für gallertige Niederschläge benutzt man ein weiches, großporiges Papier, während man für fein verteilte, sandige Niederschläge ein möglichst dichtes Papier wählt. Ein solches der ersten Sorte ist das Schwarzbandfilter, der letzteren Sorte das Blaubandfilter der Firma Schleicher & Schüll, Düren, während das Weißbandfilter in

der Mitte steht. Zur Herstellung eines Filters faltet man ein Stück Filtrierpapier viermal senkrecht aufeinander, so daß man einen Achtelquadranten enthält, setzt es mit der Spitze in den Trichter ein, knickt den überstehenden Teil über den Trichterrand um und beschneidet den Rand dann nahe der entstandenen Furche, falls man nicht von vornherein kreisrund zugeschnittenes Filtrierpapier benutzt. Dann bildet man aus dem zusammengelegten Filter einen Trichterkonus und setzt denselben in einen Glasrichter. Das Filter muß so geschnitten sein, daß etwa  $\frac{1}{2}$  cm vom Trichterrand abwärts vom Filter freibleiben. Zur Beschleunigung der Filtration kann man, falls es auf den Niederschlag, der abzufiltrieren ist, nicht ankommt, das Filter durch öfteres Falten in ein Faltenfilter verwandeln, falls man keine käuflichen Faltenfilter zur Hand hat. Zum Filtrieren von konzentrierten Säuren, Laugen und von Salzlösungen, die stark sauer oder basisch sind, benutzt man gehärtete Filter. Dieselben sind pergamentiertes Filtrierpapier und haben den Vorzug, daß sie ohne Konus im Trichter an der Saugpumpe verwendet werden können und daß der abfiltrierte Niederschlag leicht von dem glatten Filter herunter zu spülen ist. Sie besitzen aber einen größeren Aschegehalt und sind schwer verbrennlich.

Bei der Trennung von festen Niederschlägen oder Suspensionen von Flüssigkeit muß man es sich stets zur Regel machen, vor dem eigentlichen Filtrieren zu dekantieren, d. h. man läßt den festen Niederschlag sich absetzen und gießt die möglichst klare überstehende Flüssigkeit durch ein Filter ab. Durch vier- bis fünfmalige Wiederholung des Aufwirbelns und Absitzenlassens des Niederschlages hat man denselben nahezu vollkommen ausgewaschen, und wenn man ihn danach auf das Filter spült, so hat man nur noch ungefähr drei- bis fünfmal mit Waschflüssigkeit nachzuspülen, um ein reines Produkt auf dem Filter zu erhalten. Zum Aufgießen auf das Filter sowohl, als zum Aufwirbeln eines Niederschlages benutzt man einen Glasstab, der zweckmäßig aus einer beiderseitig zugeschmolzenen Glasröhre besteht. Beim Füllen des Filters läßt man daran die Flüssigkeit herunterlaufen.

Die Filtration kann man beschleunigen, indem man an dem Ende des Trichters, in welchen das Filter gelegt ist, saugt. In einfachster Weise kann dies dadurch geschehen, daß man einen Trichter mit langem Trichterrohr wählt. Dasselbe füllt sich während des Aufgießens mit Flüssigkeit, und die Flüssigkeitssäule, die gewissermaßen an dem Filter

hängt und saugt, beschleunigt das Filtrieren. Allerdings ist dazu notwendig, daß das Filter überall gleichmäßig und dicht an der Trichterwandung anliegt. Dies ist nur bei einem Trichter der Fall, dessen Trichterwände ganz gerade sind und dessen Trichterwinkel  $60^{\circ}$  beträgt. Man achte also beim Einkauf auf diese Eigenschaften. Andernfalls muß man das Filter durch Veränderung der Faltung dem Trichter anpassen. Bevor man zum Eingießen der Flüssigkeit schreitet, legt man das Filter nach dem Befeuchten mit Waschflüssigkeit durch leichtes Andrücken an die Trichterwand an und prüft durch Hineingießen von Waschflüssigkeit, ob sich das Trichterrohr vollkommen mit Flüssigkeit füllt, was nur dann der Fall ist, wenn der Trichter in Ordnung ist, das Filter gut anliegt und die lichte Weite der Trichterröhre nicht größer als 3 bis 4 mm ist. Ein weiteres Mittel, die Filtration zu beschleunigen, ist das Absaugen der Waschflüssigkeit mit einer Saugpumpe, z. B. Wasserstrahlpumpe. Zu diesem Zwecke setzt man in den Glastrichter vor dem Einlegen des Filters einen Metallkonus mit Sieblöchern, legt das Filter ein und setzt den Trichter durch die Bohrung eines Gummistopfens auf eine dickwandige Filtrier- oder Saugflasche. Man erzeugt dann mit einer Wasserstrahlpumpe durch Saugen an dem seitlichen Ansatz derselben je nach Bedarf einen größeren oder kleineren luftverdünnten Raum. Bei Verwendung von gehärteten Filtern ist der Konus überflüssig, da dieses Filtrierpapier im Gegensatz zu gewöhnlichem Filtrierpapier den Saugdruck aushält. Statt eines Konus kann man auch Filterplatten oder Nutschen zum Filtrieren verwenden, besonders wenn es nicht darauf ankommt, den Niederschlag restlos zu sammeln und dann zu verwerten.

---

## Einführungsarbeiten.

---

Bevor man mit den nachfolgend beschriebenen Arbeiten beginnt, schaffe man sich die folgenden Materialien und Apparate an:

- |   |  |
|---|--|
| 5 Bechergläser (500, 2 zu 250, 2 zu 100 ccm), | 4 Pulvergläser,                              |
| 2 Stehkolben (1000 und 500 ccm),              | 20 Reagensgläser aus gew. Glas,              |
| 2 Erlenmeyerkolben (250 u. 150 ccm),          | 3 kleine Reagensgläser,                      |
| 5 Stöpselflaschen,                            | 2 Reagensgläser aus schwerschmelzbarem Glas, |

|                                     |                                       |
|-------------------------------------|---------------------------------------|
| 2 Porzellanschalen (10 und 6 cm),   | 2 Glasstäbe,                          |
| 1 Tiegelzange,                      | 1 Stück Gasschlauch,                  |
| 1 Pinzette,                         | 1 Stück Verbindungsschlauch           |
| 1 Glasfeile,                        | (6 mm),                               |
| 3 Uhrgläser (10 cm und 2 zu 6 cm),  | 10 cm Druckschlauch,                  |
| 3 Wägegläser,                       | 1 Meßzylinder (100 ccm),              |
| 2 Drahtnetze,                       | 1 Reibschale,                         |
| 1 Quarzdreieck,                     | 1 Quetschhahn,                        |
| 3 Glastrichter (2 zu 6 cm und einen | 3 Magnesiastäbchen (oder 1 Platin-    |
| zu 4 cm),                           | draht),                               |
| 1 Fraktionierkölbchen,              | 1 Eisenspatel,                        |
| 1 Reagensglashalter,                | 1 Tropftrichter,                      |
| 1 Spülbürste für Reagensgläser,     | 1 Filtrierstutzen von etwa 1,5 Liter, |
| 1 Kobaltglas,                       | 1 Fettstift,                          |
| 1 Lötrohr,                          | 1 Federfahne,                         |
| 2 doppelt durchbohrte Gummi-        | rotes und blaues Lackmuspapier,       |
| stopfen,                            | sowie Curcupapier,                    |
| 1 Exsikkator,                       | 1 Paket Filter (9 cm),                |
| 2 kleine Porzellantiegel,           | 3 Bogen Filtrierpapier,               |
| 1 Porzellanschiffchen,              | 5 gehärtete Filter,                   |
| 2 Stücke Biegerohr (50 cm lang),    | einge Papierschilder.                 |

Bunsenbrenner, DreifüÙe, Filtriergestelle, Reagensglasgestelle, Wasserbäder und Stative werden vom Institut gestellt und durch den Assistenten ausgegeben.

Die auf den Platz- und Wandregalen aufgestellten Reagenzien stehen zur Benutzung ohne weiteres zur Verfügung. Sie sollen sparsam verwendet werden. Man berechne sich stets überschlägig aus ihrem Gehalt die benötigte Menge. Die Lösungen der verdünnten Säuren und Basen sind durchweg doppelt normal, die meisten Salzlösungen normal, d. h. sie enthalten das Doppelte bzw. Einfache des Normalgewichtes im Liter aufgelöst. Das Normalgewicht berechnet sich als Quotient aus dem Molekulargewicht und der Anzahl der bei Umsetzung wirksamen Valenzen; z. B. ist das Normalgewicht

$$\text{für Schwefelsäure} = \frac{\text{Mol.-Gew. H}_2\text{SO}_4}{2} = \frac{98}{2} \text{ (2 saure Valenzen),}$$

$$\text{für Bariumchlorid} = \frac{\text{Mol.-Gew. Ba Cl}_2}{2} = \frac{208}{2} \text{ (2 Ba-Valenzen),}$$

$$\text{für Kaliumbichromat} = \frac{\text{Mol.-Gew. K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{6} = \frac{294,5}{6} \text{ (6 Oxydationsvalenzen) usw.}$$

Besondere Reagenzien, wie Alkohol, Äther, Wasserstoffsperoxyd, konzentrierte Säuren u. dgl., werden durch den Assistenten oder Diener aus-

gegeben. Die konzentrierten Säuren und Laugen besitzen folgende spezifischen Gewichte und Gehalte:

|                         | Spez. Gew. | Gewichtsprozent                        |
|-------------------------|------------|--|
| Salzsäure . . . . .     | { 1,12     | 23,8 Proz. HCl                         |
|                         | { 1,16     | 31,5 " "                               |
|                         | { 1,18     | 36,0 " "                               |
| Salpetersäure . . . . . | { 1,2      | 32,36 " HNO <sub>3</sub>               |
|                         | { 1,3      | 47,49 " "                              |
|                         | { 1,4      | 65,30 " "                              |
|                         | { 1,52     | 99,67 " "                              |
| Schwefelsäure . . . . . | { 1,4      | 50,11 " H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
|                         | { 1,84     | 95,69 " "                              |
| Natronlauge . . . . .   | { 1,332    | 30,0 " NaOH                            |
|                         | { 1,530    | 50,1 " "                               |
| Ammoniak . . . . .      | { 0,958    | 10,47 " NH <sub>3</sub>                |
|                         | { 0,918    | 22,39 " "                              |

Man versuche, die folgenden Aufgaben möglichst selbständig durchzuführen. Über alle Aufgaben wird ein Tagebuch geführt, in welches besonders alle Beobachtungen, sowie die chemischen Gleichungen und Rechnungen der durchgeführten Reaktionen eingetragen werden.

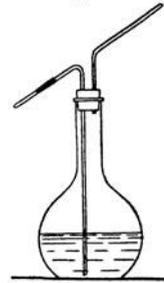
In der Handbibliothek des Wägezimmers liegen eine Anzahl allgemeiner Lehrbücher auf, die zum Nachlesen über das Verhalten der angewandten Körper benutzt werden und zur Vertiefung des Verständnisses der durchgeführten Reaktionen dienen sollen. Ferner hängt im Arbeitssaal eine Tafel des periodischen Systems der Elemente mit den Atomgewichten aus, die bei allen Arbeiten, besonders bei den Reaktionen über die Elemente und ihre Verbindungen zu Rate gezogen werden soll. In der Bibliothek des Chemischen Instituts stehen die Handbücher der anorganischen Chemie von Gmelin-Kraut, Abegg und Dammer, ferner liegt dort die umfangreiche Sammlung physikalisch-chemischer Konstanten (Dampfdruck, spezifische Wärme, Löslichkeit usw.) der Elemente und verschiedenster chemischer Verbindungen von Landolt-Börnstein-Roth auf.

## 1. Die Herstellung einer Spritzflasche und einer Gasentwicklungsf flasche.

a) Zur Herstellung einer Spritzflasche (Fig. 2) benutzt man von den angeschafften Glaswaren einen Stehkolben von etwa 1 Liter Inhalt, in welchen ein doppelt durchbohrter Gummistopfen so hineinpassen muß, daß er zu drei Vierteln seiner Höhe in den Kolbenhals ragt. Von dem Biegerohr, das eine lichte Weite von etwa 5 mm haben soll, schneide man sich zwei Stücke von etwa 150 mm und 350 mm Länge ab, indem man mit einer Glas-

feile das Biegerohr scharf ritzt und durchbricht, wobei man eine auseinanderziehende Bewegung macht. Man schmelze sofort die scharfen Enden der abgeschnittenen Glasrohrstücke an einem Bunsenbrenner rund. Sodann gehe man über die Flamme eines Schnittbrenners und forme sich, wie es die Musterspritzflasche zeigt, durch Biegen die beiden Glasröhren, welche dann durch die Bohrungen des Gummistopfens gesteckt werden, nachdem man dieselben etwas angefeuchtet oder durchgeblasen hat; sie müssen in die Bohrungen des Gummistopfens dicht hineinpasse. Das Biegen der Röhren geschieht so, daß man die Biegestelle unter ruhigem Drehen der Röhren in der rußenden Flamme des Schnittbrenners weich werden läßt und dann außerhalb der Flamme den Röhren die gewünschte Biegung erteilt. Zur Herstellung der Spitze der Spritzflasche erhitze man das eine Ende eines etwa 50 mm langen Stückes Biegerohr in einer schwach rauschenden Gebläseflamme unter beständigem Drehen, bis sich dasselbe verdickt und gerade geschlossen hat. Dann richte man die auf eine kleine Stichflamme einregulierte Gebläseflamme auf die Mitte des zugeschmolzenen Endes und blase vom anderen Ende des Röhrenstückes durch heftiges Lufteinpressen mit dem Mund die hoch erhitzte Stelle so auf, daß eine kleine Öffnung entsteht. Die Ränder des Röhrenstückes werden leicht umgeschmolzen. Ein Stückchen schwarzen Gummischlauches stellt die Verbindung dann her zwischen dieser eben hergestellten Eichelspitze und der auf den Boden ragenden Röhre der Spritzflasche.

Fig. 2.



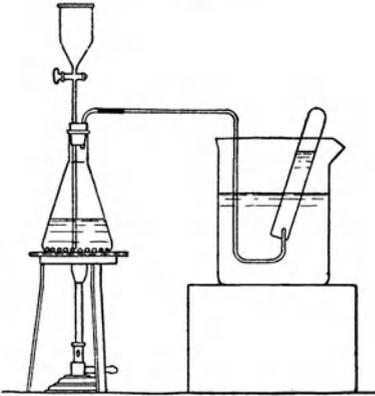
b) Zur Herstellung der Gasentwicklungsflasche (siehe Fig. 3) wählt man einen Erlenmeyerkolben, am besten aus Jenaerglas, von etwa 250 ccm Inhalt und versieht ihn ebenfalls mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen. Durch die eine Bohrung führt man einen Tropftrichter bis fast auf den Boden des Kolbens, durch die andere Bohrung steckt man ein knieförmig gebogenes Rohr, das man sich aus etwa 150 mm Biegerohr herstellt, indem man dasselbe rechtwinkelig biegt.

## 2. Die Darstellung von Wasserstoff und Zinksulfat.

Man stelle sich zunächst aus der Gasentwicklungsflasche, einem Z-förmigen Gasfortleitungsrohr und einem Becherglase oder Filtrierstutzen von etwa 1500 ccm Inhalt die nötige Apparatur zusammen (Fig. 3). Ein Stück Biegerohr biege man auf etwa 350 mm Länge zunächst Z-förmig, bringe dann eine Biegung nach aufwärts an, durch die das Gas später in das Wasser entweichen wird, und schneide dann kurz über dieser Biegung das Glasrohr ab. Dieses so gebogene Rohr wird an das knieförmig gebogene des Gasentwickelungskolbens nach Rundschnelzen der Enden in der Bunsenflamme mit Hilfe eines kleinen Stückchens gut anliegenden Gummischlauches, einer sogenannten Gummimuffe, angesetzt. In den Erlenmeyerkolben gibt man

dann etwa 3 g reines geraspeltetes metallisches Zink und läßt durch den Tropftrichter Salzsäure, die man sich durch Vermischen von 1 Tl. konzentrierter Salzsäure mit 1 Tl. Wasser in einer Menge von 100 ccm herstellen kann, zufließen. Man beobachte die Gasentwicklung und fängt das in das Wasser des Becherglases entweichende Gas in kleinen Reagensgläsern so auf, daß man letztere zunächst mit Wasser füllt, mit dem Daumen verschließt, umkippt und unter Wasser den Daumen von der Öffnung des Reagensglases wegnimmt. Ein dermaßen mit Wasser gefülltes Reagensglas bringt man über die Öffnung des Gasleitungsrohres, so daß das aufsteigende Gas sich im Reagensglase sammelt. Ist das Reagensglas gefüllt, so nähert man dasselbe einer Flamme und stellt fest, daß das Gasgemisch beim Entzünden explodiert. Man wiederhole diesen Versuch bei fortgesetzter Gasentwicklung mehrere Male, bis das aufgefangene Gas beim Anzünden an der Flamme nunmehr ruhig verbrennt, also frei ist von Luft.

Fig. 3.



die Öffnung des Gasleitungsrohres, so daß das aufsteigende Gas sich im Reagensglase sammelt. Ist das Reagensglas gefüllt, so nähert man dasselbe einer Flamme und stellt fest, daß das Gasgemisch beim Entzünden explodiert. Man wiederhole diesen Versuch bei fortgesetzter Gasentwicklung mehrere Male, bis das aufgefangene Gas beim Anzünden an der Flamme nunmehr ruhig verbrennt, also frei ist von Luft.

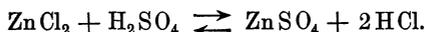
Die Reaktion, die bei der Einwirkung von Salzsäure auf Zink vor sich geht, wird durch die Gleichung veranschaulicht:  $\text{Zn} + 2 \text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$ . Der sich entwickelnde Wasserstoff entweicht

zuerst mit Luft gemischt aus der Gasentwickelungsflasche und bildet das explosive Knallgas, das, im offenen Reagensglas angezündet, ohne Zerstümmerung derselben explodiert, im geschlossenen Raume aber heftige, zerstörende Explosionswirkungen äußern wird. Man muß deshalb bei jeder Wasserstoffentwicklung das Gas, bevor man es anzündet oder bei höherer Temperatur zu einer Reaktion verwendet, auf seine Reinheit in einem offenen Reagensglas in der oben angeführten Weise prüfen. Bei der Explosion oder ruhigen Verbrennung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff der Luft entsteht Wasser nach der Gleichung:  $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O}$ .

Die Bildung von Wasser kann leicht nachgewiesen werden, indem man das mit Wasser gefüllte Becherglas fortnimmt und über das Ende des Gasfortleitungsrohres ein kleines trockenes Reagensglas stülpt. Das Wasserstoffgas, das leichter als Luft ist, steigt darin auf und füllt es, die schwere Luft nach unten verdrängend. Beim nunmehrigen Anzünden des Wasserstoffs beschlagen sich die Wände des Reagensglases mit kondensiertem Wasserdampf.

Man setze die Wasserstoffentwicklung so lange fort, bis das Zinkmetall vollkommen aufgelöst ist. Zur Beschleunigung der Reaktion kann man etwas erwärmen, oder etwas konzentrierte Salzsäure nach einiger Zeit durch den Tropftrichter zulaufen lassen. Hat dann die Entwicklung vollkommen aufgehört, so nehme man den Apparat auseinander, spüle das Ende des Einlauftrichters in eine bereitgestellte Porzellanschale ab und gebe den Kolbeninhalt, der eine Lösung von Chlorzink enthält, unter Nachspülen ebenfalls in die Porzellanschale. Auf einem Wasserbade dampfe man den Inhalt bis zur Hälfte ein und gebe sodann etwa 80 ccm doppelt normale Schwefelsäure zu und dampfe weiter ein.

Beim Eindampfen der erhaltenen Chlorzinklösung mit Schwefelsäure verdrängt diese die Salzsäure nach der Gleichung:



Dieser Prozeß geht in der wässrigen Lösung zunächst bis zu einem gewissen Gleichgewichtszustand vor sich, der durch die Stärke der beiden Säuren, Salzsäure und Schwefelsäure, gegeben wird. Nun ist aber die Salzsäure im Gegensatz zur Schwefelsäure bereits bei Wasserbadtemperatur recht flüchtig, so daß das Gleichgewicht durch das Fortgehen der Salzsäure beständig gestört wird. Auf diese Weise gelingt es, obwohl die Salzsäure eine stärkere Säure als Schwefelsäure ist, die erstere vollständig zu vertreiben. Es bleibt schließlich in der Schale bei genügendem Eindampfen eine weiße Kristallisation von Zinksulfat mit überschüssiger Schwefelsäure zurück.

Man übergießt den möglichst gut abgedampften Rückstand mit etwas 50proz. Alkohol, wodurch sich die überschüssige Schwefelsäure herauslöst, das Zinksulfat aber ungelöst bleibt. Man wäscht dreimal mit 50proz. Alkohol aus, preßt zwischen Filtrierpapier ab und trocknet das zurückbleibende Salz, den Zinkvitriol, bei gewöhnlicher Temperatur etwa einen Tag im Exsikkator. Man berechne, ob das gefundene Gewicht mit dem aus der angewandten Menge Zink errechneten unter Zugrundelegung der Formel  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  übereinstimmt. Man stelle fest, daß also Zink und Zinksulfat einander äquivalent sind, so daß zur Bildung von Zinksulfat aus einer bestimmten Menge Zink auf dem angeführten Wege stets eine bestimmte Menge Salzsäure und Schwefelsäure gehören müssen.

Der gewonnene Zinkvitriol,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , enthält, wie die Formel angibt, 7 Moleküle Kristallwasser, wie viele andere Sulfate zweiwertiger Metalle, Vitriole genannt, z. B. Magnesiumsulfat,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , Ferrosulfat,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  usw. Andere Salze enthalten andere Mengen Kristallwasser, z. B. Kristallsoda,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , Kupfervitriol,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Die Mengen Kristallwasser, die ein Salz binden kann, hängen von seiner Molekularkonstitution in bisher noch unbekannter Weise ab. Das Kristallwasser kann durch Erhitzen im allgemeinen aus dem Körper ausgetrieben werden, wobei sich seine Kristallform, nicht aber seine chemischen Eigenschaften ändern. Das oben gewonnene Zinksulfat kann im Trockenschrank durch Erhitzen zuerst auf  $90^{\circ}$ , dann auf  $150^{\circ}$  von 6 Molen Kristallwasser, durch Erhitzen auf schwache Rotglut vollkommen von Kristallwasser befreit werden, nimmt aber bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser unter Rückbildung der alten Kristallform wieder auf. Man spricht dies Verhalten als ein Zeichen dafür an, daß Zinksulfat und Wasser in Gestalt von Molekülen sich gegenseitig vereinigen.

### 3. Das Äquivalent- und Atomgewicht des Zinks.

In der folgenden Aufgabe wird die Menge Wasserstoff bestimmt, welche eine bestimmte abgewogene Menge metallischen Zinks zu entwickeln imstande ist, d. h. diejenige Menge Wasserstoff, welche der angewandten Menge Zink äquivalent ist. Daraus ergibt sich die Menge Zink, welche einem Gewichtsteil Wasserstoff äquivalent ist, sein Äquivalentgewicht. Das Atomgewicht ist das Einfache oder ein Vielfaches dieses Äquivalentgewichtes. Bei Zink z. B. ist es mit Hilfe der Regel von Dulong und Petit zu bestimmen, nach welcher das Atomgewicht, multipliziert mit der spezifischen Wärme, für die festen Elemente eine konstante Zahl ist gleich etwa 6,4, die sogenannte Atomwärme.

Die schon öfters benutzte Gasentwicklungsflasche mit Einlauftrichter und Gasableitungsrohr wird, nachdem etwa 2,5 g genau abgewogenes Zink auf den Boden gegeben worden sind, vollkommen mit destilliertem Wasser gefüllt, bis dasselbe durch das Z-förmige Gasableitungsrohr in das mit Wasser gefüllte Becherglas eintritt, d. h. alle Luft vollkommen aus dem Apparat verdrängt ist. Dann wird ein Kolben von etwa 1 Liter Inhalt ganz mit Wasser gefüllt, mit einem Korken verschlossen, durch einen Ring an einem Stativ als Halter gesteckt, so daß der Stopfen mit einem Teil des Kolbenhalses sich unter dem Wasserspiegel des geräumigen Becherglases oder Filtrierstutzens befindet. Man nimmt dann den Stopfen von dem Kolben hinweg und führt das Gasableitungsrohr mit seiner unteren kurzen Biegung in den Kolbenhals hinein. Durch den Einlauftrichter des Gasentwickelungskolbens läßt man langsam und von Zeit zu Zeit konzentrierte Salzsäure einlaufen, so daß sich das metallische Zink allmählich auflöst und der sich entwickelnde Wasserstoff durch das Gasableitungsrohr in dem Literkolben sammelt. Ist

das Metall vollkommen aufgelöst, so Sorge man dafür, daß das gesamte Gas durch Nachfließenlassen von Wasser in den Literkolben herübergebracht wird. Man nimmt das Ende des Gasfortleitungsrohres aus dem Kolbenhals heraus und senke oder hebe den Literkolben so weit, daß das Wasser im Kolbenhals und im Becherglas gleich hoch steht und verschließe den Literkolben mit einem Kork. Durch diese Einregulierung auf gleichen Stand des Wassers im Becherglas und Kolbenhals bringt man das entwickelte Gas in dem Literkolben auf Atmosphärendruck, den man an einem Barometer abliest; andernfalls ist die Höhe des Wasserstandes im Kolbenhals bei der nun erfolgenden Bestimmung der Menge des entwickelten Wasserstoffs zu berücksichtigen. Der verschlossene Kolben wird nunmehr geöffnet, wonach der darin befindliche Wasserstoff in die Luft entweicht, und dann auf der Wage gewogen. Dann wird der Literkolben vollkommen mit destilliertem Wasser gefüllt und wieder gewogen. Aus dem Gewicht des hinzugefüllten Wassers ergibt sich das Volumen des entwickelten Wasserstoffs.

Nachdem man das Volumen des Wasserstoffs ( $v_t$ ) bei dem herrschenden Barometerstand ( $p_t$ ) und der Versuchstemperatur ( $t$ ), die man ebenfalls mitbestimmt hat, weiß, rechnet man das Volumen mit Hilfe des vereinigten Boyle-Mariotte-Gay-Lussacschen Gesetzes:

$$v_t \cdot p_t = v_0 \cdot p_0 \left( 1 + \frac{t}{273} \right)$$

auf dasjenige um, welches das Gas bei 760 mm Quecksilber ( $p_0$ ) und  $0^\circ$  einnehmen würde ( $v_0$ ). Unter den letzteren, sogenannten Normalbedingungen ist das Gewicht von 1 Liter Wasserstoff rund 0,090 g. Das Äquivalentgewicht des Zinks bestimmt man nun, indem man diejenige Menge Zink in Gramm ausrechnet, die 1,008 g Wasserstoff entspricht. Man wählt nach internationaler Übereinkunft die Zahl 1,008, weil das Atomgewicht des Sauerstoffs dann gerade 16,00 wird, welchen Wert man seit langem schon für Sauerstoff benutzte, auch als man noch Wasserstoff = 1 zu setzen pflegte. Aus dem gefundenen Äquivalentgewicht wird nun nach der oben angeführten Regel von Dulong und Petit das Atomgewicht des Zinks als das doppelte Äquivalentgewicht ermittelt, indem man für die spezifische Wärme des Zinks den Betrag von 0,095 setzt. Aus diesem Atomgewicht ergibt sich, daß das Zink ein zweiwertiges Metall ist.

Man werfe auch einen Blick auf das sogenannte periodische System der Elemente von Lothar Meyer und Mendelejew in diesem Buche, das auch im Saale aushängt. In demselben sind in horizontalen Reihen die Elemente nach steigenden Atomgewichten geordnet, und zwar so, daß die horizontale Reihe an geeigneter Stelle jeweils abgebrochen und

das nächste Element wieder unter das erste geschrieben ist. Auf diese Weise erhält man 8 bzw. 9 Vertikalgruppen von Elementen, die unter sich recht ähnlich sind. Wie man sieht, steht das Zink in der zweiten Gruppe in der Nähe des Calciums und Strontiums, charakterisiert sich als zweiwertiges Element und hat das Atomgewicht 65,37.

#### 4. Herstellung von Quecksilbersulfid auf trockenem und nassem Wege.

(Konstanz der Verbindungen.)

Nach der Daltonschen Atomhypothese bestehen die Stoffe aus kleinsten, chemisch unteilbaren Teilchen, den Atomen. Bei einer chemischen Reaktion, z. B. der Synthese des Quecksilbersulfids aus den Elementen, Quecksilber und Schwefel, verbinden sich die Atome miteinander, die Quecksilber- und Schwefelatome, zu Molekülen von Schwefelquecksilber. Die Quecksilber- und Schwefelatome sind nun verschieden schwer, ihre Atomgewichte sind verschieden und ergeben sich, wenn man das Atomgewicht des Sauerstoffs = 16,0 setzt, für das Quecksilber zu 200,6 und für den Schwefel zu 32,1. Wenn nun bei der Bildung von Quecksilbersulfid sich je ein Quecksilber- und Schwefelatom zu Quecksilbersulfid vereinigen, so werden sich jeweils 200,6 Gew.-Tle. Quecksilber mit 32,1 Gew.-Tln. Schwefel restlos zu Quecksilbersulfid verbinden. Ein Überschuß des einen oder anderen Elementes bleibt außer Reaktion. Man kann den Vorgang dann durch die chemische Gleichung formulieren:  $\text{Hg} + \text{S} = \text{HgS}$  und versteht unter den Symbolen Hg und S jeweils den Atomgewichten entsprechende Mengen. Das entstehende Quecksilbersulfid hat demnach immer die Formel HgS und besteht aus 200,6 Gew.-Tln. Quecksilber und 32,1 Gew.-Tln. Schwefel. Dieselbe Zusammensetzung des Quecksilbersulfids muß aber auch erzielbar sein, wenn man es auf anderem Wege herstellt. Beim Fällen einer Quecksilberchloridlösung mit Schwefelwasserstoff bildet sich ebenfalls Quecksilbersulfid ( $\text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{HgS} + 2\text{HCl}$ ), das nach den Anschauungen über die atomistische Konstitution der Materie mit dem auf trockenem Wege erhaltenen identisch sein muß. Zum Nachweis dieses wird Quecksilbersulfid einmal durch Verreiben von metallischem Quecksilber mit überschüssigem Schwefel hergestellt, das gebildete Quecksilbersulfid dann in Königswasser gelöst und die erhaltene Quecksilberchloridlösung mit Schwefelwasserstoff wieder gefällt. Es wird alsdann festgestellt,

daß die auf trockenem und nassem Wege erhaltenen Mengen Quecksilbersulfid gleich groß sind, und daß deshalb ihre Zusammensetzung dieselbe sein muß. Quecksilber und Schwefel verbinden sich also unabhängig von der Art der Herstellung stets im Verhältnis ihrer Atomgewichte miteinander.

In einer Reibschale verreise man 10 g metallisches Quecksilber mit 4 g feinsten Schwefelblumen und füge zur Beschleunigung der Reaktion einige Tropfen Schwefelammoniumlösung zu. Man beobachte, wie sich sichtlich metallisches Quecksilber und Schwefel zu schwarzem Quecksilbersulfid verbinden. Nach etwa  $\frac{1}{2}$  stündigem innigen Verreiben gibt man den erhaltenen Brei möglichst quantitativ in ein kleines Kölbchen, mischt mit etwa 15 g 20 proz. Kalilauge und erwärmt zur Vervollständigung der Reaktion auf dem Wasserbade. Dabei beobachtet man zugleich, wie nach längerem Erwärmen die schwarze Farbe des Reaktionsproduktes allmählich in eine rote übergeht. Die zugesetzte Lauge beschleunigt durch geringe Lösefähigkeit für Quecksilbersulfid diese Umwandlung. Es bildet sich nämlich aus der zuerst entstandenen schwarz gefärbten und leichteren Modifikation des Quecksilbersulfids die beständigere dichtere, rote, wie sie auch der natürlich vorkommende Zinnober, der ebenfalls Quecksilbersulfid ist und die Zusammensetzung  $\text{HgS}$  hat, darstellt. Nach vollkommener Rotfärbung des Reaktionsproduktes verdünnt man mit warmem Wasser, wäscht damit aus und kocht zur Entfernung überschüssigen Schwefels mit etwas Natriumsulfidlösung ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ). Das gebildete Natriumthiosulfat wird mit heißem Wasser fortgewaschen. Auf einem gehärteten Filter wird das gereinigte Quecksilbersulfid abfiltriert, in einer kleinen Porzellanschale bei  $100^\circ$  2 Stunden lang getrocknet und gewogen. Man berechne sich aus der angewandten Menge Quecksilber die Zusammensetzung des Quecksilbersulfids.

Der erhaltene künstliche Zinnober wird nunmehr in einer geräumigen Porzellanschale mit etwas Wasser angefeuchtet, mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure und 5 ccm konzentrierter Salpetersäure langsam auf dem Wasserbade erwärmt, bis die rote Farbe vollkommen verschwunden ist. Man verdampft zur Trockne, versetzt mit etwas kaltem Wasser und 5 ccm konzentrierter Salzsäure, verdampft wieder zur Trockne und wiederholt Säurezusatz und Abdampfen noch einmal. Dann löst man den schwach sauren Rückstand in der Porzellanschale in warmem Wasser bis auf den vorhandenen gelben Schwefel auf, filtriert die Lösung des Quecksilberchlorids in einen Kolben von etwa 1 Liter Inhalt (Spritzflasche). Man erwärmt die auf 500 ccm mit Wasser verdünnte Lösung und leitet dann in der Wärme bis zur vollständigen Ausfällung des Quecksilbersulfids Schwefelwasserstoff ein. Man beobachte die Bildung des Niederschlags derselben Farbe, wie sie beim Zusammenreiben von Schwefel und Quecksilber entstand. Man läßt den Niederschlag etwas absetzen und prüft einen kleinen Teil der überstehenden Lösung durch Versetzen mit der vierfachen Menge Schwefelwasserstoffwasser und Erwärmen auf vollständige Ausfällung, gießt aber die benutzte Probe zur Hauptmenge

der Lösung zurück. Das erhaltene Quecksilbersulfid wird wieder auf einem gehärteten Filter abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen, in einer kleinen Porzellanschale bei 100° 2 Stunden getrocknet und sein Gewicht mit demjenigen des zuerst hergestellten Quecksilbersulfids verglichen.

Man berechne sich die Menge Quecksilberchlorid, die man beim Auflösen des Quecksilbersulfids in Königswasser erhält, wenn die Formel desselben  $\text{HgCl}_2$  ist, also 2 Atome Chlor sich mit 1 Atom Quecksilber verbinden, ferner die Menge Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) in Grammen und in Litern bei 15° und Atmosphärendruck, die zur vollständigen Überführung des Quecksilberchlorids in Quecksilbersulfid notwendig sind (stöchiometrische Rechnung).

### 5. Die atmosphärischen Gase und ihre Verbindungen.

Die atmosphärische Luft ist ein Gemenge von freiem Sauerstoff (etwa 21 Vol.-Proz.) und freiem Stickstoff (etwa 78 Vol.-Proz.) neben geringen Mengen Kohlensäure und Wasserdampf, sowie kleinen Mengen der sogenannten Edelgase Argon, Helium, Neon, Krypton und Xenon. Die letzteren Gase verdanken ihren Namen der Eigenschaft, bis jetzt jeder Vereinigung mit anderen chemischen Elementen Widerstand geleistet zu haben, sich also noch ausgesprochener unangreifbar zu verhalten, wie die Edelmetalle Gold und Platin. Infolge dieser Eigenschaft und ihrer geringen Menge in der Luft lassen wir sie hier unberücksichtigt.

**a) Der Sauerstoff.** Von den beiden Hauptbestandteilen der atmosphärischen Luft ist der Sauerstoff der reaktionsfähigste. Er läßt sich leicht durch geeignete Mittel, die, wie man sich ausdrückt, durch ihn oxydiert werden, aus der Luft herausnehmen. So oxydieren sich z. B. alle unedlen Metalle, wie Eisen (Rosten), Magnesium, Zink usf. besonders augenfällig, indem sie sich mit ihm unter Bildung von Oxyd verbinden. Auch gibt es eine Anzahl sogenannter Absorptionsmittel für Sauerstoff, die ziemlich rasch den Sauerstoff aus Gasgemischen herauszunehmen gestatten, z. B. eine mit starker Kalilauge versetzte Pyrogalllösung, eine alkalische Eisenoxydul suspension, ammoniakalische Kupferoxydul Lösung usf.

Um aus der atmosphärischen Luft den Sauerstoff rasch herauszunehmen und zu bestimmen, wieviel Volumprocente davon die atmosphärische Luft angenähert enthält, bedienen wir uns wieder der bereits öfters benutzten Gasentwicklungsflasche, welche wir wieder mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen versehen, durch dessen eine Bohrung der Einfülltrichter bis fast zum Boden der Gasentwicklungsflasche eingeführt wird, während durch die andere

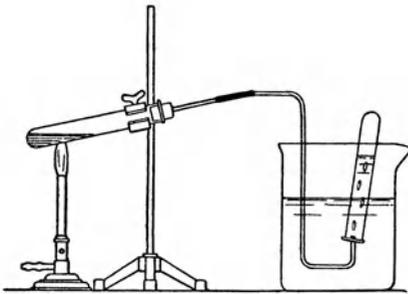
Bohrung das knieförmig gebogene Ableitungsrohr führt. Stopfen sowie alle Gummiverbindungen müssen ganz dicht schließen. Das Rohr des Einfülltrichters unterhalb des Hahnes wird mit destilliertem Wasser gefüllt, an das knieförmig gebogene Rohr schließt man später vermittelt eines 10 cm langen Druckschlauches eine Pipette von 50 ccm Inhalt, deren unterer Teil mit Spitze in ein Becherglas mit destilliertem Wasser reicht. Die Pipette ist mittels eines Stativs fest eingespannt. Man mache sich vorher an einer Stelle des unteren Pipettenrohres eine Marke, bis zu welcher man die Pipette in das Wasser eintauchen läßt. Dann bereitet man sich gesondert 20 ccm einer 25 proz. Lösung von Pyrogallol in Wasser und eine Lösung von 40 g Stangenkali in 40 ccm Wasser, lasse zunächst 10 ccm der Pyrogallollösung durch den Tropftrichter auf den Boden des Kolbens fließen und danach vorsichtig 40 ccm der starken, abgekühlten Kalilauge. Jetzt verbinde man sofort das obere Ende der Pipette durch den Druckschlauch mit dem Gasentwicklungskolben und schüttele danach denselben mit der eingebrachten Pyrogallol- und Kalilangelösung einige Zeit. Unter Dunkelfärbung des Pyrogallols wird der Sauerstoff absorbiert, das Wasser steigt aus dem Becherglas in die Pipette, und man markiere wieder durch Fettstift oder Klebmarke den Stand des Wassers nach beendigter Absorption. Dann lasse man durch den Einlauftrichter so viel Wasser zufließen, bis das Wasser aus der Pipette vollkommen verdrängt ist, d. h. Atmosphärendruck im Kolben herrscht. Nun nehme man die Pipette weg und verschließe durch einen kurzen Glasstab das Ende des Druckschlauches. Den gewonnenen Stickstoff in der Gasentwicklungsf flasche stellt man für spätere Versuche zur Seite. Die Pipette wird durch Saugen bis zur oberen Marke mit Wasser gefüllt und das Wasser in ein bereitgestelltes und austariertes kleines Becherglas bis zur unteren Marke auslaufen lassen. Das Gewicht des Wassers in Grammen gibt die Anzahl Kubikzentimeter Sauerstoff an, welche aus dem im Kolben, in der Pipette und in den Verbindungsrohren befindlichen Luftquantum absorbiert wurden. Das Volumen dieser Luft wird ebenfalls bestimmt, indem man vor dem Versuch den ganzen Apparat einschließlich Pipette mit Wasser füllt und dasselbe in einem gewogenen Becherglase wiegt. Von diesem Volumen werden 50 ccm für eingebrachte Pyrogallol- und Kalilangelösung in Abzug gebracht. Barometerstand und Versuchstemperatur werden bestimmt und der gefundene Sauerstoffgehalt in Volumprozenten ausgerechnet.

Der aus der Luft absorbierte Sauerstoff, welcher in derselben mit der etwa vierfachen Menge Stickstoff verdünnt ist, kann auf verschiedene Weise rein dargestellt werden. Im Laboratorium macht man Sauerstoff öfters aus sauerstoffreichen Salzen, wie z. B. Kaliumchlorat,  $\text{KClO}_3$ . Es muß hier erwähnt werden, daß man sich davor hüten muß, das Kaliumchlorat, wenn es nicht ganz rein ist, in einem Mörser zu pulverisieren, vor allem darf es nicht mit brennbaren Substanzen, wie Kohle oder Schwefel, zusammengerieben werden, da solche Gemische, noch mehr wie das aus

Salpeter, Schwefel und Kohle (Schießpulver), einen Sprengstoff darstellen, der durch Reibung leicht zur Explosion zu bringen ist. Man muß sich ferner davor hüten, zu große Mengen Kaliumchlorat zu erhitzen, da der Zerfall des Kaliumchlorats nach der Gleichung:  $\text{KClO}_3 = \text{KCl} + 3\text{O}$  unter Wärmeentwicklung vor sich geht, wodurch eine so rasche Zersetzung infolge Temperatursteigerung eintreten kann, daß das Kaliumchlorat allein schon explosiv zerfällt. Man erhitzt bei der Sauerstoffentwicklung aus Kaliumchlorat dasselbe gewöhnlich mit etwas Braunstein gemischt, der die Sauerstoffentwicklung beschleunigt, sie daher schon bei niedriger Temperatur und deshalb ruhig und regelmäßig verlaufen läßt.

Auf ein schwer schmelzbares Reagensglas (Fig. 4) passe man einen einfach durchbohrten Kork ein, durch dessen Bohrung eine gerade, kurze Gasableitungsröhre führt, und spanne das Ganze fast horizontal in eine Klammer ein. In das Reagensglas fülle man eine Mischung von 4 g Kaliumchlorat und

Fig. 4.



1 g trockenem Braunstein, welche Substanzen vor dem Einfüllen auf einem Glanzpapier mit einer Federfahne gut gemischt wurden. Man verwende wieder die Z-förmige Gasableitungsröhre, wie sie früher bei der Herstellung von Wasserstoff benutzt wurde, schließe dieselbe mit einer Gummimuffe an das Gasableitungsrohr des Reagensglases an und lasse ihr Ende wieder ins Wasser tauchen, das sich in einem geräumigen Becherglase oder in einem Filtrierstutzen befindet.

Nunmehr erhitze man das trockene Gemisch im Reagensglase vorsichtig mit einem Bunsenbrenner, treibe zunächst die Luft aus und fange dann den Sauerstoff in mit Wasser gefüllten und unter Wasser umgestülpten Reagensgläsern auf. Man fülle drei Reagensgläser vollkommen mit reinem Sauerstoff, verschließe sie mit Korken und hebe sie auf. Ein weiteres Reagensglas fülle man ungefähr zu einem Fünftel, ein fünftes Reagensglas zur Hälfte mit Sauerstoff und stelle es ebenfalls verschlossen zur Seite.

Der reine Sauerstoff zeigt die Oxydationserscheinungen des mit Stickstoff verdünnten Sauerstoffs der Luft wesentlich intensiver.

Hält man in das erste Reagensglas, das mit Sauerstoff gefüllt ist, einen glimmenden Span, so wird derselbe unter Ausstrahlen von hellem Licht unter Flammenbildung verbrannt. Ein mit Hilfe eines Stückchens Feuerschwamm auf schwache Rotglut erhitzter, dünner Eisendraht (Blumendraht) gerät heftig

ins Glühen, so daß das Eisen zum Teil flüssig wird. Umwickelt man mit dem Ende eines Stückes Blumendraht einen Calciumspan (beim Assistenten) und bringt ihn dann, in einer Flamme vorgewärmt, in das zweite Reagensglas, so verbrennt das Calcium zu einem weißen Oxyd unter Ausstrahlung von weißem Licht. Für das dritte Reagensglas präpariert man sich einen dünnen Holzspan, den man dünn mit geschmolzenem Schwefel überzieht, welchen man sich durch schwaches Erwärmen über einer kleinen Flamme in einem Reagensglas schmilzt. Man zündet an einer Flamme den Span etwas an, bringt ihn in das dritte Reagensglas und beobachtet, daß der Schwefel mit intensiv blauem Lichte verbrennt. Nach diesen Versuchen stelle man die Reagensgläser 2 und 3 mit Korken verschlossen, nachdem man sie mit etwas kaltem Wasser geschüttelt hat, zur Seite.

Zum Vergleich der Eigenschaften des Sauerstoffs mit denen des Stickstoffs schließt man nunmehr die Z-förmige Gasableitungsröhre an den mit Stickstoff gefüllten Gasentwicklungskolben aus dem ersten Versuch an, verdrängt durch Zulaufenlassen von Wasser durch den Einfülltrichter die Luft in derselben und fängt dann den Stickstoff in zwei Reagensgläsern unter Wasser auf. Zugleich füllt man die Reagensgläser 4 und 5, welche bloß bis zu einem Fünftel bzw. zur Hälfte mit Sauerstoff gefüllt waren, gerade mit Stickstoff voll. Man überzeuge sich dann mit einem glimmenden Span, daß die mit reinem Stickstoff gefüllten Reagensgläser den Span erlöschen lassen, während der Span in dem Gasgemisch, das ein Fünftel Sauerstoff enthält, genau so glüht, wie an der Luft, in dem Gasgemisch aber, das zur Hälfte aus Sauerstoff besteht, bereits ein intensiveres Brennen zu beobachten ist.

Wir betrachten nunmehr etwas näher die Verbrennungsprodukte des Calciums und des Schwefels in Sauerstoff. Das Calcium ist nach der Gleichung:  $2\text{Ca} + \text{O}_2 = 2\text{CaO}$  und der Schwefel nach der Gleichung:  $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$  verbrannt. Beide Verbrennungsprodukte lösen sich in Wasser auf, und zwar bildet sich aus Calciumoxyd,  $\text{CaO}$ , durch Aufnahme von Wasser das Calciumhydroxyd:  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2$ , aus dem Schwefeldioxyd,  $\text{SO}_2$ , durch Wasser die schweflige Säure:  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3$ . Zwischen beiden Verbindungen besteht ein grundsätzlicher chemischer Unterschied, Calciumhydroxyd ist eine Base und reagiert laugenhaft oder alkalisch, d. h. färbt geröteten Lackmus blau, während die schweflige Säure als Säure blauen Lackmus rötet. Ganz allgemein läßt sich feststellen, daß beim Verbrennen von Metall in Sauerstoff Oxyde entstehen, die mit Wasser Basen oder Laugen bilden, während Metalloide sich mit Sauerstoff zu Oxyden vereinigen, welche mit Wasser Säuren bilden.

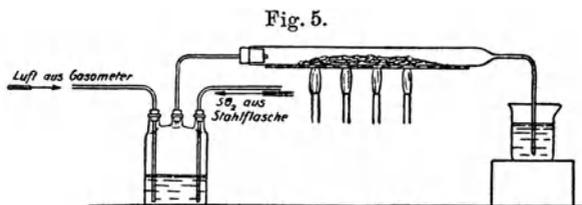
Man untersuche die wässrige Lösung obiger Reagensgläser 2 und 3 mit rotem und blauem Lackmus (oder Methylorangefärbung) auf alkalische bzw. saure Reaktion.

Läßt man die wässrige Lösung der schwefligen Säure an der Luft stehen, so kann man feststellen, daß der stechende Geruch derselben allmählich schwächer wird und schließlich ganz verschwindet, weil die schweflige Säure sich zum Teil verflüchtigt, zum Teil unter Aufnahme von Luftsauerstoff langsam sich zu Schwefelsäure oxydiert ( $2\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Man kann durch Prüfen der Schwefligsäurelösung mittels Bariumchlorid und Salzsäure die zunehmende Verwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure verfolgen, da Chlorbarium nur mit Schwefelsäure in salzsaurer Lösung eine weiße, unlösliche Fällung von Bariumsulfat liefert ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 = \text{BaSO}_4 + 2\text{HCl}$ ). Schweflige Säure dagegen liefert nur in neutraler Lösung eine Fällung von Bariumsulfit,  $\text{BaSO}_3$ , das sich aber in Salzsäure auflöst. In einer frischen Schwefligsäurelösung entsteht deshalb mit Bariumchlorid unter Zufügung von Salzsäure kaum eine Fällung. Erst nach längerem Stehen erfolgt eine Fällung, welche die gebildete Schwefelsäure anzeigt.

Die Oxydation des Schwefeldioxyds durch Luftsauerstoff zu Schwefeltrioxyd bzw. bei Gegenwart von Wasser zu Schwefelsäure kann durch sogenannte Katalysatoren beschleunigt werden. Man versteht unter letzteren Körper, welche entweder physikalisch oder chemisch in die Reaktion eingreifen, ihre Geschwindigkeit verändern, aber unverändert aus ihr wieder hervorgehen. Die katalytische Herstellung von Schwefelsäure aus Schwefeldioxyd ist technisch von außerordentlicher Bedeutung, da die gesamte chemische Industrie für die verschiedensten Fabrikationszweige der Schwefelsäure bedarf. Das ältere Verfahren der katalytischen Schwefelsäuregewinnung, das Bleikammerverfahren, verwendet als Katalysatoren Stickoxyde, die einen Teil ihres Sauerstoffs rasch an Schwefeldioxyd abgeben und sich mit dem Luftsauerstoff rasch wieder oxydieren, so daß der Luftsauerstoff auf dem Wege zum Schwefeldioxyd den Umweg über die Stickoxyde macht ( $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}$  und  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ ). Das neuere Verfahren, das sogenannte Kontaktverfahren, oxydiert trockenes Schwefeldioxyd mit Luftsauerstoff zu Schwefeltrioxyd unter Anwendung von Platin oder Eisenoxyd als Katalysator. Die Reaktion:  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$  vollzieht sich bei Verwendung von Platin bei  $500^\circ$ , bei Verwendung von Eisenoxyd erst bei  $600^\circ$  rasch, und es ist auch hier wahrscheinlich, daß der Sauerstoff der Luft von dem Katalysator zuerst in rascher Reaktion gebunden und in ebenfalls schneller Reaktion dann an das Schwefeldioxyd abgegeben wird. Das

entstehende Schwefeltrioxyd, das eine bei  $46^{\circ}$  siedende Flüssigkeit ist, wird durch Einleiten in konzentrierte Schwefelsäure absorbiert. Beim Einleiten in Wasser bilden sich infolge der großen Begierde, mit welcher sich das Schwefeltrioxyd mit Wasser zu Schwefelsäure vereinigt ( $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ ), weiße Dämpfe von Schwefelsäurenebel, die sich in Wasser wohl infolge geringer Benetzungsfähigkeit außerordentlich langsam lösen. Deshalb kann man das bei dem Kontaktprozeß gebildete  $\text{SO}_3$  nicht direkt durch Absorption in Wasser, sondern durch Absorption in konzentrierter Schwefelsäure auf rauchende Schwefelsäure oder „Oleum“ verarbeiten.

Man beschaffe sich ein etwa 40 cm langes Verbrennungsrohr, dessen eines Ende ausgezogen und mit einem knieförmigen Ansatzrohr versehen ist (Fig. 5). Man fülle in das Verbrennungsrohr mit Hilfe eines Spatels auf eine Rohrlänge von etwa 10 cm Eisenoxydbimsstein, den man sich herstellt, indem man etwa linsengroße Bimssteinstückchen mit Eisenoxyd mischt und die Mischung



in einem Tiegel über dem Bunsenbrenner ausglüht. Man wärme das Verbrennungsrohr, das in einem kleinen Verbrennungsofen oder in einer durch Reihenbrenner erhitzten Schamotterinne, die mit Asbestpapier ausgelegt ist, liegt, allmählich an, bedecke mit Schamottekacheln oder Asbestpappe und erhitze schließlich auf dunkle Rotglut. In eine dreifach tubulierte Wulffsche Flasche (vom Assistenten), die mit konzentrierter Schwefelsäure beschickt ist leite man durch ein in die Schwefelsäure reichendes Knierohr Schwefeldioxyd aus einer Stahlflasche, durch ein anderes Luft aus einem Gasometer ein und leite aus der dritten Öffnung das gebildete Schwefeldioxyd-Luftgemisch in das Verbrennungsrohr. Luft- und Schwefeldioxydstrom reguliere man so ein, daß pro Sekunde eine Blase Schwefeldioxyd auf etwa sechs Blasen Luft kommt. Der knieförmige Ansatz am Verbrennungsrohr, durch welchen das gebildete Schwefeltrioxyd entweicht, mündet zunächst unter Wasser. Man beobachte, wie schwere weiße Nebel sich über der Wasseroberfläche bilden und stelle durch Zusatz von etwas Salzsäure und Chlorbarium fest, daß das Wasser nur wenig Schwefeltrioxyd absorbiert. Statt Wasser gebe man dann in das Becherglas doppelt normale Natronlauge und stelle durch Prüfung mit Chlorbarium in salzsaurer

Lösung eine reichlichere Absorption von Schwefeltrioxyd fest. Endlich lege man etwas konzentrierte Schwefelsäure vor und beobachte die restlose Absorption des Schwefeltrioxyds.

Der Sauerstoff verbindet sich besonders mit Metallen auch zu sogenannten Superoxyden. Bei der Verbrennung des Calciums z. B. entsteht nicht nur  $\text{CaO}$ , sondern auch ein sauerstoffreicheres Oxyd, das Calciumsuperoxyd,  $\text{CaO}_2$   $\left( \begin{array}{c} \text{Ca} \quad \text{---} \text{O} \\ | \\ \text{---} \text{O} \end{array} \right)$ . Beim Behandeln mit Wasser oder verdünnter Säure liefert dieses Wasserstoffsuperoxyd ( $\text{CaO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ ), das bekannteste Superoxyd. Dieses ist, wie alle Superoxyde, eine instabile Verbindung und zersetzt sich freiwillig beim Stehen allmählich in Sauerstoff und Wasser. Man kann diese Zersetzung durch Katalysatoren beschleunigen, z. B. durch fein verteiltes Platin oder Braunstein.

Man gebe zu etwas 6proz. Wasserstoffsuperoxyd in einem Reagensglase etwas Braunstein und beobachte die lebhaft Gasentwicklung, welche einsetzt, während der Braunstein selbst ganz unverändert bleibt. Durch einen glimmenden Span weise man den entweichenden Sauerstoff nach.

**b) Der Stickstoff.** Der Hauptbestandteil der Luft ist der Stickstoff. Trotzdem derselbe nicht mit der Reaktionsfähigkeit begabt ist, wie der Sauerstoff, spielt derselbe doch im Haushalt der Natur sowohl, als in der Industrie in verschiedener Verbindungsform eine wichtige Rolle. Die wichtigsten Verbindungen des Stickstoffs sind das Ammoniak,  $\text{NH}_3$ , und die Salpetersäure,  $\text{HNO}_3$ .

Das Ammoniak ist ein Gas, das, wie aus seiner Formel zu schließen ist, leichter ist als Luft. Es löst sich in Wasser reichlich auf und bildet damit eine alkalisch reagierende Flüssigkeit, den Salmiakgeist, so daß darin eine Lauge der Zusammensetzung  $\text{NH}_4\text{OH}$  angenommen wird. Von dieser Lauge leiten sich genau wie von der Kalilauge oder Natronlauge, z. B. Chlorkalium,  $\text{KCl}$ , oder Natriumsulfat,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Salze ab, welche die Formel haben  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Chlorammonium oder Salmiak),  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (Ammonsulfat) usf. Aus diesen Salzen ist das Ammoniak als freies Gas herstellbar, und zwar derart, daß man in wässriger Lösung mit einer starken Lauge die schwächere Lauge Ammoniumhydroxyd,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , in Freiheit setzt, welche sich beim Erwärmen dann in Ammoniak und Wasser spaltet.

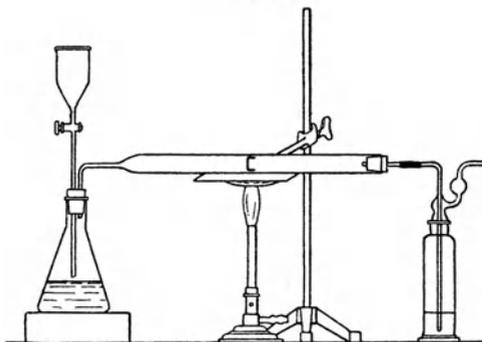
In das früher benutzte Gasentwicklungskölbchen gibt man 5 g Ammonchlorid und fügt durch den Einlauftrichter 20proz. Natronlauge hinzu, die

man sich herstellt, indem man 10 g festes Ätznatron in 50 g Wasser auflöst. An das Gasableitungsrohr des Kölbchens schließt man wieder die Z-förmig gebogene Gasableitungsröhre an, fängt aber diesmal das Gas nicht über Wasser auf, da es sich darin löst. Man stülpt vielmehr über das Ende der Gasableitungsröhre ein Reagensglas. Da Ammoniak leichter als Luft ist, sammelt es sich in dem Reagensglas an, indem es die Luft nach unten verdrängt. Zur Beschleunigung der Gasentwicklung erhitze man das Kölbchen schwach. Den ganzen Versuch führe man unter dem Abzuge aus. Man fülle ein kleines Reagensglas mit Ammoniakgas, verschließe es mit dem Daumen und bringe das Reagensglas mit der Öffnung unter Wasser. Man beobachte, wie stark und rasch das Ammoniak vom Wasser absorbiert wird.

Die Salpetersäure kann durch katalytische Verbrennung von Ammoniak mit Luftsauerstoff hergestellt werden nach der Gleichung:  $4\text{NH}_3 + 7\text{O}_2 = 4\text{NO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Es entstehen bei der Ammoniakverbrennung braune Dämpfe von Stickstoffdioxid, welche, mit der überschüssigen Luft fortgeführt, mit vorgelegtem Wasser unter Salpetersäurebildung reagieren:  $4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HNO}_3$ . Die Salpetersäure wird auf diese Weise aus Ammoniak, das aus dem Luftstickstoff nach besonderem Verfahren gewonnen wird, in der Technik in großem Maße hergestellt.

Man benutze das bereits bei der Herstellung von Schwefeltrioxyd benutzte schwer schmelzbare Verbrennungsrohr (Fig. 6), setze in dasselbe ein Platindrahtnetz (beim Assistenten) und verschließe das Ende ohne Knieansatz mit einem Kork, dessen Bohrung eine kurze Gasleitungsröhre trägt. In die schon oft benutzte Gasentwicklungsf flasche fülle man etwa 100 ccm konzentriertes wässriges Ammoniak und schließe bei geöffnetem Hahn des Einlauftrichters, dessen Spitze sich über der Flüssigkeit befindet, die Gasentwicklungsf flasche an das Verbrennungsrohr an, indem man das Ende des angesetzten Kniestückes durch die andere Bohrung des Gummistopfens der Gasentwicklungsf flasche führt. An die andere Seite des Verbrennungsrohres schalte man eine Waschflasche, die mit destilliertem Wasser beschickt ist, und zwar so, daß das lange Rohr der Waschflasche direkt mit dem Verbrennungsrohr verbunden ist. Die andere Seite der Waschflasche wird an eine Saugpumpe an-

Fig. 6.



geschlossen. Das Verbrennungsrohr wird an der Stelle, an welcher das Platinnetz sitzt, auf ein doppeltes Drahtnetz gelegt und allmählich angeheizt, so daß kaum sichtbares Glühen entsteht. Dann sauge man ziemlich flott Luft durch die Apparatur, welche beim Durchgang durch das Kölbchen mit wässrigem Ammoniak sich mit Ammoniakdampf belädt. Man beobachte beim Darüberstreichen des Gasgemisches über das Platinnetz die Bildung brauner Stickoxyde. Durch Reaktion mit blauem Lackmus weise man die in der wässrigen Vorlage gebildete Säure nach.

Durch Eindampfen der erhaltenen verdünnten Salpetersäure ist höchstens eine 68 proz. Säure herstellbar. Zur Gewinnung konzentrierter Salpetersäure muß man entweder die verdünnte Säure mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzen, oder man stellt durch Neutralisation der Säure mit Laugsalze der Salpetersäure, Nitrate, her, die man mit konzentrierter Schwefelsäure destilliert.

Man destilliere 5 g Natronsalpeter (Chilesalpeter) in einer Retorte mit konzentrierter Schwefelsäure in eine mit Wasser gekühlte Vorlage (Apparatur beim Assistenten). Man erhält auf diese Weise eine starke Salpetersäure, die durch einen größeren oder geringeren Gehalt an Stickoxyden stärker oder schwächer braunrot gefärbt ist.

Die Salpetersäure wirkt, mit Wasser verdünnt, wie die anderen Säuren, wie Salzsäure und Schwefelsäure, indem sie die unedlen Metalle auflöst und die entsprechenden Salze, die Nitrate, bildet. Hauptsächlich aber in konzentriertem Zustand ist sie ein starkes Oxydationsmittel, weil sie sehr leicht unter Sauerstoffabgabe nach der Gleichung zerfällt:  $2 \text{HNO}_3 = 2 \text{NO} + 3 \text{O} + \text{H}_2\text{O}$ . Salpetersäure zerstört daher rascher wie konzentrierte Schwefelsäure oder starke Salzsäure Kleider und Stoffe und oxydiert selbst edle Metalle, wie Silber, zu Nitraten.

Man werfe in konzentrierte Salpetersäure etwas fein verteiltes metallisches Zinn und stelle die sofortige Oxydation zu weißer Metazinnensäure,  $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , fest. Man koche etwas Schwefelblüte in konzentrierter Salpetersäure, verdünne dann und weise, wie oben angegeben, als Oxydationsprodukt die gebildete Schwefelsäure nach. Man stelle fest, daß selbst in verdünnter Lösung die Salpetersäure als Oxydationsmittel wirken kann, indem man beobachtet, daß sich beim Auflösen von Zink in verdünnter Salpetersäure kaum Wasserstoff entwickelt. Derselbe wird von der Salpetersäure oxydiert. Die Salpetersäure selbst reduziert sich dabei zu Ammoniak. Man mache deshalb, nachdem man die Salpetersäure mit Zink einige Zeit erhitzt hat, mit Natronlauge alkalisch, erwärme und weise durch den Geruch oder durch ein angefeuchtetes rotes Lackmuspapier das Ammoniak nach. Man führe alle Versuche mit Salpetersäure unbedingt unter dem Abzuge aus und hüte sich vor dem Einatmen der Stickoxyde, da dieselben giftig sind.

c) **Das Kohlendioxyd.** In geringerer Menge ist in der Luft Kohlendioxyd,  $\text{CO}_2$ , das Anhydrid der Kohlensäure, vorhanden. Es rührt her von der Verbrennung von Kohle und anderen Brennstoffen, sowie der Umsetzung anderer organischer Substanzen mit dem atmosphärischen Sauerstoff, wie z. B. bei dem Atmungsprozeß der Menschen und Tiere. Man kann es leicht nachweisen, indem man in eine Waschflasche etwas Barytwasser, d. h. eine Auflösung von Bariumhydroxyd,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , in Wasser gibt und mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe langsam Luft durchsaugt. Es findet alsbald eine Abscheidung von weißem Bariumcarbonat,  $\text{BaCO}_3$ , statt.

Man kann das Kohlendioxyd sehr leicht rein aus den Salzen der Kohlensäure, den Carbonaten gewinnen. Das häufigst vorkommende Carbonat ist der kohlensaure Kalk, der, in Gestalt von Kreide, Marmor oder Kalkspat, fein gepulvert mit verdünnter Salzsäure übergossen, in der Kälte unter Aufbrausen Kohlendioxyd entwickelt ( $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ).

An das knieförmig gebogene Gasableitungsrohr des Gasentwickelungskölbchens schließe man ein zweites knieförmig gebogenes Rohr an, dessen einer Schenkel nach unten steht und in einem daruntergestellten Reagensglas mündet. Das Kohlendioxyd ist schwerer als Luft, sammelt sich zuerst am Boden des Reagensglases an und verdrängt nach oben die leichtere Luft. Man fülle zwei Reagensgläser mit Kohlendioxyd ganz an und stelle jeweils vollkommene Füllung dadurch fest, daß man einen glimmenden Span an die Mündung des Reagensglases bringt. Kohlendioxyd erstickt sofort jegliches Feuer, da die brennbare Substanz mit Kohlendioxyd nicht reagiert. In eines der gefüllten Gläser gebe man etwas Wasser und schüttele durch. Mit einem blauen Lackmuspapier stelle man die schwach saure Reaktion der wässrigen Lösung fest.

In einer Auflösung von Kohlendioxyd in Wasser nimmt man die Verbindung  $\text{H}_2\text{CO}_3$  an. Die schwach saure Reaktion dieser Auflösung ist entweder darauf zurückzuführen, daß die gebildete Kohlensäure als schwache Säure in sehr geringem Umfange elektrolytisch dissoziiert ist, oder auch darauf, daß sich Kohlendioxyd mit Wasser nur in ganz geringem Umfange zu dem Hydrat  $\text{H}_2\text{CO}_3$  vereinigt, so daß das Gleichgewicht der Reaktion:  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$  stark nach links liegt. Dabei kann die Kohlensäure,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , eine stärkere Säure sein, d. h. stark ionisiert sein und nur infolge ihrer sehr geringen Konzentration schwach saure Reaktion in wässriger Lösung zeigen. Beide Annahmen erklären die tatsächlichen Verhältnisse.

Die Kohlensäure ist eine zweibasische Säure und bildet dementsprechend zwei Reihen von Salzen, die sogenannten sekundären, wie  $K_2CO_3$ ,  $CaCO_3$  usw., und die primären, auch Bicarbonate genannt, wie  $KHCO_3$ ,  $Ca(HCO_3)_2$ . Aus den sekundären kohlensauen Salzen kann man leicht die primären löslicheren Salze durch Einwirkung überschüssiger Kohlensäure herstellen, z. B.:  $CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons Ca(HCO_3)_2$ . Beim Kochen zersetzt sich  $Ca(HCO_3)_2$  wieder zurück in flüchtiges Kohlendioxyd und unlösliches  $CaCO_3$ . Natürliches Wasser enthält Calcium- und Magnesiumbicarbonat, die beim Kochen unter Bildung neutraler Carbonate das Wasser trüben (Kesselstein).

Man leite aus einem Kippapparat oder in der oben beschriebenen Weise in dem Gasentwicklungskolben hergestelltes Kohlendioxyd in ein mit Calciumhydroxidlösung beschicktes, kleines Becherglas. Man kann sehr rasch die Bildung eines Niederschlages von  $CaCO_3$  feststellen. Man leite indessen in der Kälte weiter Kohlendioxyd ein und beobachte, wie die milchige Flüssigkeit sich allmählich wieder klärt unter Bildung von löslichem Calciumbicarbonat. Nachdem vollkommene Lösung eingetreten ist, erhitze man die Flüssigkeit zum Sieden, wobei infolge der leichten Flüchtigkeit des Kohlendioxyds unlösliches Calciumcarbonat ausfällt.

**d) Der Wasserdampf.** Die atmosphärische Luft enthält schließlich noch wechselnde Mengen Feuchtigkeit, also Wasserdampf. Die Luft ist mit Wasserdampf gesättigt, wenn der Partialdruck, d. h. der Druckanteil des Wasserdampfes in ihr gleich dem Dampfdrucke des flüssigen Wassers bei der betreffenden Temperatur ist. Den Wasserdampfgehalt der Luft kann man leicht mit sogenannten hygroskopischen Substanzen nachweisen. Die gebräuchlichsten sind: konzentrierte Schwefelsäure, Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd.

Man stelle sich drei Wäggläschen, in denen man ungefähr zu einem Drittel gefüllt konzentrierte Schwefelsäure, Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd zuerst geschlossen abgewogen hat, einen halben Tag lang auf den Arbeitsplatz und beobachte die Veränderung dieser Substanzen. Phosphorpentoxyd zerfließt sehr rasch, Chlorcalcium etwas langsamer, während an Schwefelsäure äußerlich weiter nichts zu beobachten ist. Man verschließe dann die Wäggläschen wieder und stelle ihre Gewichtszunahme fest.

Aus Schwefelsäure und Chlorcalcium ist die aufgenommene Feuchtigkeit wieder leicht durch Erhitzen auszutreiben, dagegen aus dem zerflossenen Pentoxyd gar nicht oder nur teilweise.

Von dem zerflossenen Phosphorpentoxyd gebe man etwas in einen Porzellantiegel, erhitze zunächst schwach und schließlich vor dem Gebläse

und lasse im Exsikkator erkalten. Man überzeuge sich, daß der Tiegelinhalt nicht zu Phosphorperoxyd geworden ist, daß er z. B. beim Übergießen mit Wasser nicht unter Zischen und starker Wärmeentwicklung in Lösung geht, wie man es beim Phosphorperoxyd beobachten kann. Es hat sich beim Glühen aus der Phosphorsäure,  $H_3PO_4$ , die aus dem Phosphorperoxyd beim Zerfließen desselben entstanden war, Metaphosphorsäure,  $HPO_3$ , gebildet, welche bei der hohen Temperatur, wie man feststellen kann, das Silikat des Tiegels stark angegriffen hat, sich aber nicht in Phosphorperoxyd hat verwandeln lassen. Dasselbe kann nur durch Verbrennung von elementarem Phosphor hergestellt werden.

Beim Erhitzen von Chlorcalcium in Luft zwecks Verflüchtigung des angezogenen Wassers findet durch dasselbe eine teilweise hydrolytische Spaltung statt:  $CaCl_2 + H_2O \rightleftharpoons 2HCl + CaO$ , es bildet sich Salzsäure, die sich verflüchtigt und Ätzkalk, der dem getrockneten Rückstand eine alkalische Reaktion verleiht. Dieser hydrolytische Vorgang ist ein Gleichgewichtsvorgang, der so beschaffen ist, daß für jede Tempe-

ratur gilt:  $k = \frac{p_{HCl}^2}{p_{H_2O}}$  (Massenwirkungsgesetz s. S. 38). Bei einem be-

stimmten Wasserdampfgehalt der über dem Chlorcalcium befindlichen Luft wird sich ein ganz bestimmter Salzsäuredruck einstellen. Belädt man die Luft, in welcher man erhitzt, mit mindestens einem solchen Salzsäuregehalt als der Gleichgewichtskonzentration bei der Erhitzungstemperatur entspricht, so gelingt es, das Chlorcalcium ohne hydrolytische Spaltung zu entwässern.

Man gebe in ein Porzellanschiffchen etwas von dem feuchten Chlorcalcium, setze es in das bereits früher benutzte schwer schmelzbare Rohr und lege eine Waschflasche an das nicht ausgezogene Ende der Röhre, die man mit einer Saugpumpe verbindet. Die Waschflasche erhält etwas Wasser mit Lackmuspapier oder etwas Methylorange. Man erhitze das Schiffchen in dem Rohr über einem Drahtnetz unter langsamem Durchsaugen von Luft und stelle fest, wie sich in dem kalten Ende des Rohres Wassertropfen niederschlagen, sich aber gleichzeitig in der Waschflasche saure Reaktion zeigt. Nach vollendeter Trocknung nehme man das abgekühlte Schiffchen aus dem Rohr, gebe eine kleine Portion in Wasser und stelle deutliche alkalische Reaktion mit rotem Lackmuspapier fest.

Dann gebe man in den bereits früher benutzten Gasentwicklungskolben konzentrierte Salzsäure mit etwas Kochsalz und lasse durch den Tropftrichter, der mit seiner Spitze ungefähr in die Mitte des Kolbens hineinragt, tropfenweise konzentrierte Schwefelsäure in den Kolben. Es entwickelt sich dann ein regelmäßiger Strom feuchten Salzsäuregases, den man durch das knieförmig gebogene Ableitungsrohr durch einen darauf gesetzten Korken direkt

in das nicht ausgezogene Ende des Verbrennungsrohres über das Schiffchen mit einer neuen Menge feuchten Chlorcalciums leitet. Die vorher an das Verbrennungsrohr angeschlossene Waschflasche ist weggenommen und die Röhre durch Ausreiben mit einem Tuch und Filtrierpapier gut getrocknet worden. Der Salzsäurestrom geht jetzt in entgegengesetzter Richtung durch das Rohr als vorher die Luft. Das Gas, das durch das mit Kniestück versehene Ende des Rohres entweicht, leitet man in ein Becherglas, welches gerade bis an die Ableitungsröhre mit Wasser gefüllt ist zwecks Absorption des Salzsäuregases. Nach einigem Erhitzen ziehe man mit Hilfe eines Drahthakens sehr rasch das Schiffchen aus dem Rohr auf eine bereitgehaltene Asbestplatte und lasse es im Exsikkator erkalten. Man stelle dann fest, daß jetzt kein Calciumoxyd gebildet ist, daß also die Feuchtigkeit des Salzsäuregases nicht ausreicht hat, um bei der herrschenden Salzsäurekonzentration eine Hydrolyse des Chlorcalciums zu bewirken.

Konzentrierte Schwefelsäure, Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd benutzt man zum Austrocknen von Räumen (Exsikkator).

## 6. Die Halogene Chlor, Brom und Jod.

In der siebenten Gruppe des periodischen Systems (siehe die Tafel desselben in diesem Buch) stehen außer Mangan die sogenannten Halogene: Fluor, Chlor, Brom und Jod in der angegebenen Reihenfolge untereinander. Sie zeigen durch ihre große Ähnlichkeit in ihrem chemischen Verhalten besonders deutlich, wie das periodische System in seinen Gruppen Elemente ähnlichen Charakters zusammenfaßt und lassen ferner deutlich erkennen, wie mit steigendem Atomgewicht die metalloiden Eigenschaften ab- und die metallischen Eigenschaften zunehmen.

Man vergleiche die äußeren Eigenschaften von Chlorkalium, Bromkalium und Jodkalium miteinander, ihre ähnliche Kristallform (Würfel), ihre ausgezeichnete Löslichkeit in Wasser. Man versetze die wässerigen Lösungen der genannten Kaliumhalogenide mit Sibernitrat und stelle fest, wie nahezu gleich unlöslich die sich bildenden Silberhalogenide  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$  und  $\text{AgJ}$  sind, von denen das Brom- und noch mehr das Jodsilber gelblich gefärbt sind.

Die freien Elemente Chlor, Brom und Jod nehmen mit steigendem Atomgewicht an Farbtiefe zu und an Flüchtigkeit ab. Chlor ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas, Brom eine braune, schwere, leicht siedende Flüssigkeit, Jod ein fester, metallisch aussehender Körper. Die freien Halogene können aus den Metallhalogeniden mit Schwefelsäure und Braunstein hergestellt werden. Schwefelsäure setzt aus den Metallhalogeniden die Säuren, d. h. die Salzsäure, die Bromwasserstoff- und

Jodwasserstoffsäure in Freiheit, während der Braunstein,  $\text{MnO}_2$ , die freien Säuren durch Wegnahme des Wasserstoffs oxydiert, z. B.:  $4 \text{HCl} + \text{MnO}_2 = \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ .

Zur Chlordarstellung wähle man ein geräumiges Reagensglas und erwärme darin unter dem Abzuge Kochsalz mit konzentrierter Schwefelsäure und Braunstein und beobachte die grünliche Farbe des in dem Reagensglase aufsteigenden Gases. Man rieche nicht zu stark an den stechend riechenden Dämpfen, da dieselben die Schleimhäute stark reizen. In einem zweiten Reagensglase gebe man Bromkalium mit konzentrierter Schwefelsäure und Braunstein zusammen und erwärme gelinde. Die sich entwickelnden Dämpfe sind schwer und braun. Ferner gebe man in einen kleinen Porzellantiegel Jodkalium, Braunstein und konzentrierte Schwefelsäure und stülpe eine Glasschale darüber. Nach einiger Zeit sublimiert das sich aus der Reaktionsflüssigkeit fest abscheidende Jod aus derselben und setzt sich in Form von metallischen Flittern an den Wänden der Schale nieder. Das feste Jod besitzt bereits bei gewöhnlicher Temperatur einen merklichen Dampfdruck, der sogar vor dem Schmelzen die Größe von einer Atmosphäre erreicht, so daß das Jod ohne Überhitzung nur unter Druck geschmolzen werden kann.

Die Abnahme des metalloiden Charakters der Halogene mit steigendem Atomgewicht äußert sich darin, daß die Halogenwasserstoffverbindungen vom Chlorwasserstoff zum Jodwasserstoff an Stabilität abnehmen. Bromwasserstoff und noch mehr Jodwasserstoff, nicht aber Salzsäure, werden z. B. infolge ihrer geringeren Stabilität bereits schon in der Kälte von konzentrierter Schwefelsäure zu freien Halogenen oxydiert:  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{HJ} = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{J}_2$ .

Man gebe auf drei Uhrgläschen etwas Chlorkalium, Bromkalium und Jodkalium und übergieße die drei fein pulverisierten Substanzen mit konzentrierter Schwefelsäure. Man kann dann beim Bromkalium und noch mehr beim Jodkalium feststellen, daß neben Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure elementares Brom und Jod entsteht. Dagegen ist beim Chlorkalium von einer Chlorentwicklung nichts zu bemerken.

Weiter läßt sich auf sehr einfache Weise die Abnahme der Neigung, sich mit Wasserstoff zu verbinden, mit steigendem Atomgewicht dadurch erkennen, daß man aus Brom- und Jodwasserstoff mit Hilfe von Chlor elementares Brom und Jod austreiben kann, wobei sich der stabilste Halogenwasserstoff, der Chlorwasserstoff, bildet, z. B.:  $2 \text{HBr} + \text{Cl}_2 = 2 \text{HCl} + \text{Br}_2$ . Ferner kann man mittels Brom in ähnlicher Weise Jodwasserstoff zu Jod und Bromwasserstoff umsetzen. Durch überschüssiges Chlorwasser wird nur das Jod zu einer Sauerstoffverbindung, der Jodsäure, oxydiert:  $\text{J}_2 + 5 \text{Cl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} = 10 \text{HCl} + 2 \text{HJO}_3$ .

Die Jodsäure löst sich in Wasser farblos auf. Auf die gebildete, verhältnismäßig stabile Jodsäure hat dann Chlor und Brom keinen weiteren Einfluß mehr.

In ein weites Reagensglas gebe man etwas Bromkalium- und Jodkaliumlösung und füge etwas Chloroform zu. Bei tropfenweisem Zusatz von Chlorwasser und Umschütteln der Flüssigkeit wird zunächst Jod in Freiheit gesetzt, erkennbar an der violetten Farbe, mit der es sich in Chloroform auflöst. Bei weiterem Zufügen von Chlorwasser verschwindet allmählich die violette Farbe des Jods und macht der braunen des Broms Platz.

## Einige theoretische Grundlagen zur chemischen Analyse.

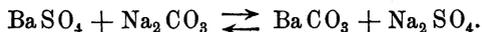
### Das Massenwirkungsgesetz.

Für die chemischen Vorgänge allgemein und damit auch für die analytisch-chemischen Reaktionen sind zwei Gesetze von fundamentaler Bedeutung, nämlich:

- a) Das Gesetz der chemischen Massenwirkung,
- b) Das Gesetz der elektrolytischen Dissoziation.

Nach dem Gesetz der chemischen Massenwirkung verläuft vor allem in homogenen Systemen, d. h. Reaktionsgemischen, in denen die reagierenden Stoffe alle flüssig und miteinander beliebig mischbar — oder gasförmig vorhanden sind, keine Reaktion vollständig, es bleiben vielmehr bestimmte Konzentrationen der Ausgangskörper vorhanden, denn die neu aus den Ausgangsstoffen entstehenden Körper der Reaktion können ihrerseits auch zu den Ausgangsstoffen sich zurückverbinden.

Beispiel: Schmilzt man Bariumsulfat mit Natriumcarbonat in einem Tiegel zusammen, so findet ein Umsatz zu Bariumcarbonat und Natriumsulfat statt entsprechend der Gleichung:



Dieser Umsatz vollzieht sich aber selbst dann, wenn man Bariumsulfat und Natriumcarbonat in dem Verhältnis gemischt hat, wie es die Gleichung für einen vollkommenen Umsatz verlangt, nicht vollständig. Es bleibt bei noch so langem Erhitzen auf eine bestimmte Temperatur ein be-

stimmtes Verhältnis von Ausgangs- und Endsubstanz bestehen. Die beiden Pfeile der obigen Gleichung bedeuten, daß sowohl  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{BaSO}_4$  sich umsetzen zu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{BaCO}_3$ , als auch, daß die beiden letzteren Körper  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{BaCO}_3$  zu  $\text{BaSO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zu reagieren vermögen. Zwischen beiden Reaktionen, der von links nach rechts verlaufenden ersten Reaktion und der von rechts nach links verlaufenden zweiten Reaktion, bildet sich ein bestimmter Gleichgewichtszustand heraus. Es stellen sich bestimmte Konzentrationen, sowohl der auf der linken, als der auf der rechten Seite der Gleichung stehenden Stoffe ein, und der Gleichgewichtszustand ist durch das Verhältnis dieser Konzentrationen charakterisiert. Man formuliert deshalb für obige Reaktion dieses Verhältnis:

$$K = \frac{C_{\text{BaCO}_3} \cdot C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{C_{\text{BaSO}_4} \cdot C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}$$

und nennt  $K$  die Gleichgewichtskonstante des Massenwirkungsgesetzes. In dem Zähler des Quotienten steht das Produkt der Konzentrationen der rechts stehenden, im Nenner das Produkt der Konzentrationen der links stehenden Stoffe der Reaktionsgleichung. Je weiter die Reaktion von links nach rechts verläuft, oder je geringer von rechts nach links, um so größer ist  $K$ . Die Größe von  $K$  wird also durch die chemische Affinität der reagierenden Stoffe bedingt. Diese letztere ändert sich aber mit der Temperatur, so daß für jede Temperatur  $K$  einen bestimmten Wert hat. Hat man nun eine bestimmte Menge Bariumsulfat und Soda bei einer bestimmten Temperatur geschmolzen und das besprochene Gleichgewicht sich einstellen lassen, so wird sich bei erneuter Zugabe von Soda auch eine weitere Menge von Bariumsulfat umsetzen. Die Konzentration von Bariumsulfat wird sich also verringern, diejenige von Natriumsulfat und Bariumcarbonat vergrößern, und zwar so, daß bei Bildung der Konstanten  $K$  mit den neuen Konzentrationen nach obigem Ansatz wieder derselbe Wert für  $K$  erfolgt. Durch einen großen Überschuß an Soda kann man schließlich erzielen, daß sich das Bariumsulfat bis auf kleine, zu vernachlässigende Mengen umsetzt. Wenn man also das in Säuren unlösliche Bariumsulfat möglichst vollkommen in das durch Säure leicht zersetzliche Bariumcarbonat überführen will, so muß man es, wie die Erfahrung lehrt, mit der fünf- bis sechsfachen Menge Soda oder Pottasche schmelzen. Die Reaktion vollzieht sich aber

auch um so mehr im Sinne der Bariumcarbonatbildung, des Aufschlusses, je höher die Temperatur der Schmelze ist, da die Gleichgewichtskonstante  $K$ , die sich mit der Temperatur verändert, bei obiger Reaktion mit wachsender Temperatur größer wird. Insgesamt gewährleisten also ein reichlicher Alkalicarbonatüberschuß und hohe Aufschlußtemperatur den wünschenswerten, nahezu vollkommenen Umsatz.

### Die elektrolytische Dissoziation.

Fast sämtliche Reaktionen der analytischen Chemie, vor allem diejenigen in wässriger Lösung oder im Schmelzfluß, sind Ionenreaktionen, d. h. die zur Reaktion kommenden Körper reagieren nicht in der Form von Molekülen aufeinander, wie die Reaktionsgleichungen es summarisch zeigen. Vielmehr sind die Säuren, Basen und Salze, vor allem in wässrigen Lösungen und in Schmelzen, in einfachere, elektrisch geladene Bestandteile gespalten, die Ionen genannt werden. In einer Lösung von Kupferchlorür,  $\text{CuCl}$ , z. B. in wässriger Salzsäure, hat eine solche Dissoziationsreaktion stattgefunden, eine Spaltung des Moleküls in ein positiv geladenes Kupferion und ein negativ geladenes Chlorion entsprechend der Gleichung:  $\text{CuCl} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{Cl}^-$ . Man bezeichnet das positiv geladene Kupferion auch als  $\text{Cu}'$  und das negativ geladene Chlorion als  $\text{Cl}'$ . Daß die Spaltung der Ionen derart stattfindet, beweist die Elektrolyse der Lösung. Schickt man nämlich durch sie einen elektrischen Strom, so scheidet sich an der positiven Elektrode, der Anode, freies Chlor, an der negativen, der Kathode, metallisches Kupfer aus. Zur positiven Elektrode sind demnach die Chloratome, die negativ geladen sein müssen, hingewandert und entladen worden, zur negativen Elektrode die positiv geladenen Kupferatome. In der Lösung befinden sich nun nachweislich neben freien Kupfer- und Chlor-Ionen noch ungespaltene  $\text{CuCl}$ -Moleküle. Der Zerfall des Kupferchlorürs in seine Ionen ist also ein Vorgang, der nicht vollständig, sondern nur bis zu einem gewissen Gleichgewicht verläuft, genau wie das bei den chemischen Reaktionen der Fall ist. Die Gleichgewichtskonstante des Ionisationsgleichgewichtes, welche Dissoziationskonstante heißt, wird gebildet nach:

$$K = \frac{C_{\text{Cu}^+} \cdot C_{\text{Cl}'}}{C_{\text{CuCl}}}$$

Sie drückt das Verhältnis zwischen dem dissoziierten und nicht dissoziierten Teil des Kupferchlorürs aus. Ähnlich wie

Kupferchlorür sind auch die übrigen Salze, sowie Säuren und Basen dissoziiert, z. B.  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Ba}'' + 2\text{OH}'$ , ferner:  $\text{SnCl}_4 \rightleftharpoons \text{Sn}'''' + 4\text{Cl}'$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}' + \text{SO}_4''$ . Das Ba-Ion und  $\text{SO}_4$ -Ion ist, wie ersichtlich, zweifach, das Zinn-Ion der Zinnchloridlösung vierfach elektrisch geladen. Die freien Ionen sind also elektrisch geladene Atome oder Atomkomplexe, die infolge ihrer elektrischen Ladung ganz andere Eigenschaften besitzen, als die neutralen Atome. Man darf sich deshalb nicht wundern, daß z. B. eine Lösung mit Chlorionen ganz andere Eigenschaften hat als eine Lösung von elementarem Chlor.

Zu der Annahme von freien Ionen, in welche in Wasser gelöste Stoffe mehr oder weniger zerfallen, führen noch folgende Tatsachen. Jede Flüssigkeit hat eine gewisse Neigung zu verdampfen, die durch den Dampfdruck gemessen wird. Mit steigender Temperatur wächst dieser Dampfdruck und erreicht beim Erhitzen zum Sieden an der Luft den Wert von einer Atmosphäre. Beim Auflösen eines Salzes, z. B. in Wasser, wirken nun zwischen den Molekülen des Wassers und des Salzes Anziehungskräfte, welche das Verdampfungsbestreben des Wassers verringern. Der Dampfdruck wird also erniedrigt, und, um die Flüssigkeit zum Sieden zu bringen, muß höher erhitzt werden. Der Siedepunkt der Salzlösung wird also gegenüber demjenigen von reinem Wasser erhöht. Ebenso aber, wie die Teilchen des gelösten Salzes das Wasser am Verdampfen behindern, so halten sie es bei  $0^\circ$  von Ausfrieren zurück. Man muß tiefer abkühlen, um das Wasser zum Gefrieren zu bringen. Der Gefrierpunkt des Wassers erniedrigt sich also durch Auflösen eines Salzes. Diese Verschiebungen des Siedepunktes und des Gefrierpunktes einer Flüssigkeit durch einen gelösten Stoff sind nun im allgemeinen proportional der Menge gelöster Teilchen, d. h. der Anzahl gelöster Moleküle. In einer wässrigen Kochsalzlösung aber entstehen aus jedem Molekül  $\text{NaCl}$  zwei Ionen,  $\text{Na}'$ - und  $\text{Cl}'$ -Ionen. Dadurch wird aber die Anzahl der kleinsten Teilchen verdoppelt und die Siede- und Schmelztemperaturen doppelt so stark verändert, als z. B. in einer Zuckerpflanzung, einer Mercurichlorid- oder Mercuricyanidlösung, die nicht oder sehr gering dissoziiert sind, bei Anwendung vergleichbarer Mengen. Löst man Chlorbarium in Wasser auf, das drei Spaltstücke liefert:  $\text{BaCl}_2 \rightleftharpoons \text{Ba}'' + \text{Cl}' + \text{Cl}'$ , so ist bei vollkommener Dissoziation die genannte Fixpunktverschiebung sogar dreimal so groß, als nach den Resultaten mit Zucker zu erwarten ist. Parallel mit diesem abnormalen Verhalten der

ionenhaltigen Salzlösungen gegenüber ionenfreien Lösungen geht nun die Leitfähigkeit für den elektrischen Strom. Während die undissoziierte Zuckerlösung den Strom fast gar nicht leitet, lassen Salzlösungen denselben leicht durch und man schließt daraus, daß alle gut leitenden wässerigen Lösungen und Schmelzen ihre gelösten oder geschmolzenen Stoffe in gespaltener, d. h. in Ionenform enthalten. Die Ionen sind also die Ursache der elektrolytischen Leitfähigkeit und bewirken den Transport der Elektrizität durch die Lösung. Das positiv geladene Ion wird sich demnach an die Kathode, das negativ geladene Ion an die Anode begeben. Es läßt sich nun feststellen, daß die Säuren in Wasserstoff- und Säurerestionen, z. B.:  $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}^+ + \text{SO}_4''$ , die Basen in Metall- und Hydroxylionen, z. B.  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Ca}'' + \text{OH}' + \text{OH}'$ , die Salze in Metall- und Säurerestionen, z. B.  $\text{CuSO}_4 \rightleftharpoons \text{Cu}'' + \text{SO}_4''$ , dissoziieren. Man bezeichnet dementsprechend die Metall- und Wasserstoffionen als Kationen, die Hydroxyl- und Säurerestionen als Anionen. Die Dissoziation der Moleküle in freie Ionen wächst mit der Verdünnung. Sie erfolgt stufenweise bei Elektrolyten, bei denen dies möglich ist. Schwefelsäure zerfällt zuerst nach:  $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_4'$ , so daß zuerst nur ein Wasserstoffion abgespalten wird. Mit steigender Verdünnung erfolgt dann weitere Dissoziation:  $\text{HSO}_4' \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4''$ . Ebenso zerfällt Bariumchlorid,  $\text{BaCl}_2$ , zuerst in  $\text{BaCl}'$ - und  $\text{Cl}'$ -Ionen, Natriumphosphat,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , in  $\text{Na}'$ - und  $\text{NaHPO}_4'$ -Ionen. Nun hat sich weiter ergeben, daß nur diejenigen Lösungen rasche Reaktion zeigen, welche die reagierenden Stoffe in Ionenform enthalten. Eine Chlorkaliumlösung reagiert mit einer Silbernitratlösung sofort unter Bildung von unlöslichem Chlorsilber:  $\text{KCl} + \text{AgNO}_3 = \text{AgCl} + \text{KNO}_3$ . Chlorkalium enthält Kalium- und Chlorionen, welche letztere mit den Silberionen des Silbernitrats sofort reagieren. Eine Lösung aber von Kaliumchlorat,  $\text{KClO}_3$ , enthält keine Chlorionen, da dasselbe in  $\text{K}'$ - und  $\text{ClO}_3'$ -Ionen dissoziiert ist, und ebensowenig bildet Chloroform,  $\text{CHCl}_3$ , Chlorionen, da es vollständig undissoziiert ist. Daher reagieren auch beide Flüssigkeiten trotz ihres Chlorgehaltes nicht mit Silbernitratlösung unter Bildung von Chlorsilber. Die freien Ionen in einer Lösung sind also die Ursache der elektrischen Leitfähigkeit sowohl als der guten Reaktionsfähigkeit einer Lösung.

Für die Säuren und Basen ergibt sich nun, da die Ionenzahl maßgebend für die Reaktionsfähigkeit ist, daß sie um so kräftiger wirken,

d. h. um so stärker sind, je größer ihr Dissoziationsgrad ist. Nach dem Massenwirkungsgesetz bestimmt sich die Dissoziationskonstante, z. B. für die Essigsäure, nach der Gleichung  $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}' + \text{H}'$  als  $k = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COO}' \cdot C_{\text{H}'}}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$  und für Calciumhydroxyd:  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Ca}''$

+  $\text{OH}' + \text{OH}'$  in ähnlicher Weise als  $k = \frac{C_{\text{Ca}''} \cdot C_{\text{OH}'}}{C_{\text{Ca}(\text{OH})_2}} = \frac{C_{\text{Ca}''} \cdot C_{\text{OH}'}}{C_{\text{Ca}(\text{OH})_2}}$ .

Der Betrag der Dissoziationskonstanten  $k$  wird aber um so größer sein, je größer der gespaltene Anteil der Säure und Base ist. Infolgedessen gibt man die Stärke der Säuren und Basen durch die Größe ihres Dissoziationsgrades an, d. h. durch den Bruchteil der gesamten gelösten Substanzmenge, der ionisiert ist, oder ihre Dissoziationskonstante an. Die folgende Tabelle enthält einige dieser Konstanten für die gebräuchlichsten Säuren und Basen:

Stärke einiger Säuren und Basen  
nach Dissoziationsgrad  $\alpha$  in normaler Lösung und Dissoziationskonstante  $k$  bei Zimmertemperatur.

|                                 | $\alpha$ | $k$                    |                              | $\alpha$ | $k$                   |
|---------------------------------|----------|------------------------|------------------------------|----------|-----------------------|
| $\text{HNO}_3$ . . . .          | 0,82     | —                      | $\text{HCN}$ . . . .         | —        | $4,7 \cdot 10^{-10}$  |
| $\text{HCl}$ . . . . .          | 0,78     | —                      | $\text{KOH}$ . . . .         | 0,77     | —                     |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$ . . . . | 0,51     | $450 \cdot 10^{-3}$    | $\text{NaOH}$ . . . .        | 0,73     | —                     |
| $\text{H}_3\text{PO}_4$ . . . . | —        | $9 \cdot 10^{-3}$      | $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . . | 0,69     | —                     |
| $\text{CH}_3\text{COOH}$ . .    | —        | $0,0018 \cdot 10^{-3}$ | $\text{NH}_4\text{OH}$ . . . | 0,004    | $0,018 \cdot 10^{-3}$ |

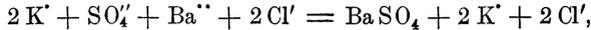
(Die Dissoziationskonstanten mehrbasischer Säuren [z. B.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ] und mehrsauriger Basen [z. B.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ] beziehen sich auf die erste Stufe der Dissoziation, s. S. 42.)

### Die Bildung von Niederschlägen.

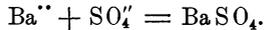
Mit Hilfe der Gesetzmäßigkeiten des Dissoziationsvorganges sind wir nun imstande, eine Anzahl von für die Analyse wichtigen Erscheinungen zu verstehen und wir vergegenwärtigen uns zunächst, wann die Bildung eines Niederschlages, wie er oft zur Feststellung der Gegenwart bestimmter Anionen oder Kationen benutzt wird, eintritt.

Versetzt man eine Kaliumsulfatlösung mit einer Chlorbariumlösung, so findet eine Ausfällung von Bariumsulfat statt. In gebräuchlicher

Art und Weise schreibt man die Reaktion:  $K_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + 2KCl$ . Nun ist aber Kaliumsulfat sowohl als auch Chlorbarium in wässriger Lösung ionisiert, ebenso das bei der Reaktion entstehende Chlorkalium in seine Ionen zerfallen, während Bariumsulfat unlöslich ausfällt. Die Reaktionsgleichung lautet also:



d. h. Kalium- und Chlorionen nehmen an der Reaktion überhaupt nicht teil und heben sich infolgedessen aus der Gleichung fort. Die eigentliche Reaktionsgleichung lautet also demnach:



Denken wir uns nun zu der Kaliumsulfatlösung zunächst ganz wenig Bariumionen zugefügt, so wird sich zuerst kein Bariumsulfat abscheiden, es wird in Lösung bleiben, und sich entsprechend der zuletzt geschriebenen Gleichung ein Gleichgewicht herstellen zwischen  $SO_4^-$ - und Bariumionen einerseits und undissoziiertem, gelöstem Bariumsulfat andererseits:  $Ba'' + SO_4'' \rightleftharpoons BaSO_4$ . Wird aber die Konzentration der Bariumionen durch Zufügen weiteren Chlorbariums erhöht, so kann das entstehende undissoziierte Bariumsulfat nicht mehr in Lösung gehalten werden, es fällt beim Überschreiten der Löslichkeit aus. Die Lösung bleibt alsdann gesättigt an Bariumsulfat, d. h. ihre Konzentration an  $BaSO_4$  ist bei konstanter Temperatur konstant. In der Formel

unseres Massenwirkungsgesetzes:  $k = \frac{C_{BaSO_4}}{C_{Ba''} \cdot C_{SO_4''}}$  oder:  $C_{Ba''} \cdot C_{SO_4''}$

$= \frac{C_{BaSO_4}}{k}$  wird dann  $C_{BaSO_4}$  eine konstante Größe, so daß der Quotient

$\frac{C_{BaSO_4}}{k}$  konstant,  $= k_1$ , wird. Vom Beginn der ersten Niederschlags-

bildung an gilt dann die Beziehung:  $C_{Ba''} \cdot C_{SO_4''} = k_1$ . Diese Formel drückt den Satz vom Löslichkeitsprodukt aus und besagt, daß dann die Bildung eines Niederschlages eintritt, wenn das Produkt der aktiven Ionenkonzentrationen der Reaktion eine ganz bestimmte Größe erreicht hat, die für jeden Niederschlag typisch und anders ist. Für schwer lösliche Niederschläge, wie Bariumsulfat, Chlorsilber u. dgl., ist die Konstante klein, für leichter lösliche Körper größer. Für Kochsalz z. B. ist der Betrag des Löslichkeitsproduktes verhältnismäßig groß gegenüber

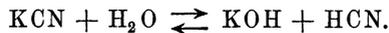
demjenigen von Chlorsilber. Versetzt man demnach eine wässrige Silbernitratlösung mit einem Tropfen Salzsäure, so tritt sofort starke Fällung von Chlorsilber ein. Beim Zusammenbringen einer wässrigen Lösung eines Natriumsalzes mit Salzsäure dagegen tritt erst dann Fällung ein, wenn man sehr viel und stark konzentrierte Salzsäure anwendet. Immerhin kann man aber einen beträchtlichen Teil des Natriums als Chlor-natrium mit rauchender Salzsäure ausfällen. Es ist ohne weiteres auch verständlich, daß die Löslichkeit des Kochsalzes in Wasser um so mehr verringert werden kann, je mehr Salzsäure man zufügt bzw. am besten in Gasform einleitet. Denn wenn in der Formel des Löslichkeitsproduktes, für unseren Fall angewandt:  $C_{\text{Na}} \cdot C_{\text{Cl}} = k_1$ , die Konzentration der Chlorionen,  $C_{\text{Cl}}$ , wächst, muß diejenige der Natriumionen,  $C_{\text{Na}}$ , abnehmen. Damit wird natürlich mehr undissoziiertes Kochsalz gebildet und von diesem infolgedessen mehr ausfallen. Allgemein ergibt sich die Regel, daß man durch Zufügen eines Ions, das der auszufällende Niederschlag bei seiner Lösung bildet, die Löslichkeit desselben herunterzudrücken imstande ist. Jede Fällung kann also dadurch vollkommener gemacht werden, daß man einen solchen Stoff der Reaktionsflüssigkeit ausgiebig zuführt, welcher dieselbe Ionenart zu liefern imstande ist, wie der auszufällende Körper sie bei seiner Auflösung liefert. Aus diesem Grunde sind z. B. viele Chloride in Salzsäure unlöslicher als in Wasser, Sulfate unlöslicher in Schwefelsäure als in Wasser, Nitrate unlöslicher in Salpetersäure als in Wasser, Ammoniumsalze in wässrigem Ammoniak unlöslicher als in Wasser usf.

Ein Niederschlag löst sich so lange in Wasser auf, wie das Produkt seiner Ionenkonzentrationen darin den Wert seines Löslichkeitsproduktes noch nicht erreicht hat.

### Hydrolyse.

Beim Auflösen mancher Salze in Wasser folgt auf den Vorgang der Dissoziation des Salzes in seine Ionen eine Reaktion derselben mit den Ionen des Wassers. Reines Wasser ist nämlich in geringem Betrage entsprechend seiner Leitfähigkeit gespalten in Wasserstoff- und Hydroxylionen:  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}' + \text{OH}'$ . Löst man nun z. B. Cyankalium, KCN, das Kaliumsalz der Blausäure, in Wasser auf, so dissoziiert es, wie alle Kaliumsalze, stark, und zwar nach der Gleichung:  $\text{KCN} \rightleftharpoons \text{K}' + \text{CN}'$ . Die Lösung enthält demnach im ersten Moment der Auflösung

eine große Menge  $K^+$ - und  $CN^-$ -Ionen und eine kleine Menge  $H^+$ - und  $OH^-$ -Ionen aus dissoziiertem Wasser. Nun ist Blausäure,  $HCN$ , als schwache Säure nur in geringem Maße nach der Gleichung dissoziiert:  $HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$ . Das Gleichgewicht dieser Reaktion liegt also ganz nach links. Dies bedeutet, daß  $CN^-$ - und  $H^+$ -Ionen, wenn sie in namhafter Konzentration sich in einer Lösung treffen, sich zum allergrößten Teil zu undissoziierter Blausäure vereinigen. Infolge der großen  $CN^-$ -Konzentration, die sich beim Auflösen von Kaliumcyanid in Wasser bildet, tritt infolgedessen der größte Teil der vorhandenen  $H^+$ -Ionen mit den  $CN^-$ -Ionen zu undissoziierter Blausäure zusammen. Dies hat zur Folge, daß sich sowohl Kaliumcyanid, als auch vor allem Wasser weiter ionisiert, da die zu ihrem Gleichgewicht gehörigen Ionen unter Bildung undissoziierter Blausäure beständig fortgenommen werden. Es entstehen also aus Wasser nach der Gleichung:  $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$  allmählich eine große Menge  $OH^-$ -Ionen, während die zugehörigen  $H^+$ -Ionen sich fortgesetzt zu undissoziierter Blausäure mit  $CN^-$ -Ionen verbinden. Nach eingetretenem Gleichgewicht befindet sich nunmehr in der wässrigen Lösung eine große Menge undissoziierter Blausäure, neben Kalium- und Hydroxylionen, die Lösung reagiert, was danach leicht verständlich ist, stark alkalisch und riecht nach Blausäure. Summarisch wird der Vorgang dargestellt durch die Gleichung:



Ähnlich liegen die Vorgänge bei der Auflösung von Aluminiumsulfat, das zunächst nach der Gleichung dissoziiert:  $Al_2(SO_4)_3 \rightleftharpoons 2Al^{+++} + 3SO_4^{--}$ . Kommt nun das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers dazu:  $6H_2O \rightleftharpoons 6H^+ + 6OH^-$ , so vereinigen sich die  $Al^{+++}$ -Ionen und  $OH^-$ -Ionen in der vorhandenen Konzentration miteinander, da Aluminiumhydroxyd,  $Al(OH)_3$ , als schwache Base sehr gering dissoziiert ist und nur mit kleinen Konzentrationen von  $Al^{+++}$ - und  $OH^-$ -Ionen im Gleichgewicht bestehen kann. Infolgedessen werden sich diese beiden genannten Ionen unter Bildung von undissoziiertem Aluminiumhydroxyd zusammenfinden, und wenn wieder Gleichgewicht in der Lösung eingetreten ist, so wird dieselbe infolge beständiger Nachdissoziation des Wassers jetzt neben größeren Mengen undissoziiertem Aluminiumhydroxyd eine größere Konzentration von  $H^+$ - und  $SO_4^{--}$ -Ionen enthalten, d. h. sie wird stark sauer reagieren, da sie dieselben Ionen enthält, wie eine

Lösung freier Schwefelsäure. Summarisch verläuft der Vorgang nach der Gleichung:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{Al}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4$ . Das entstehende Aluminiumhydroxyd,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , bleibt kolloidal gelöst und deshalb die Lösung klar. Diese sekundäre Reaktion der Ionen des gelösten Salzes mit den Ionen des Wassers nennt man Hydrolyse. Es ist leicht ersichtlich, daß die geringe Stärke, d. h. die geringe Dissoziationsfähigkeit entweder der Säure oder der Base, die dem Salz zugrunde liegt, an der Hydrolyse schuld ist. In der Tat zeigen alle Salze schwacher Säuren und Basen hydrolytische Spaltung. Die Hydrolyse ist, wie aus obiger Gleichung ersichtlich, die Spaltung eines Salzes unter Aufnahme von Wasser in Base und Säure und damit die Umkehrung des Vorgangs der Neutralisation, der Salzbildung aus Säure und Base unter Wasseraustritt.

Bei Salzen starker Säuren und starker Basen, wie bei den Salzen der starken Säuren mit den Alkali- und Erdalkalimetallen, z. B.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{BaCl}_2$  u. dgl., tritt keine Hydrolyse ein, da die in Frage kommende Säure sowohl als die Base in freiem Zustande stark dissoziiert ist und infolgedessen namhafte Konzentrationen von Wasserstoff- und Säurerestionen sowohl als von Hydroxyl- und Metallionen neben ganz geringen Konzentrationen der undissoziierten Säuren und Basen beständig sind. Bei vielen Salzen schwacher Säuren oder schwacher Basen läßt sich die Hydrolyse neben saurer oder alkalischer Reaktion durch den Geruch der flüchtigen Säure oder Base feststellen, wie beispielsweise bei den Salzen der Blausäure, des Schwefelwasserstoffs, des Ammoniaks und ähnlichen.

Die Salze aber aus schwachen Säuren und schwachen Basen sind zwar hydrolysiert, reagieren aber, wie z. B. die wässrige Lösung des Ammoniumacetats, oft fast neutral ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH}$ ). Fast quantitativ wird die Hydrolyse solcher Salze, deren Base unlöslich oder deren Säure flüchtig ist. So wird Aluminiumcarbonat und -sulfid bereits vollständig in der Kälte hydrolysiert, da Aluminiumhydroxyd ausfällt und  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  sich verflüchtigen. Beim Versetzen einer Aluminiumsalzlösung mit Schwefelammoniumlösung fällt deshalb  $\text{Al}(\text{OH})_3$  aus, während  $\text{H}_2\text{S}$  entweicht:  $2 \text{AlCl}_3 + 3 (\text{NH}_4)_2\text{S} + 6 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{Al}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}_2\text{S} + 6 \text{NH}_4\text{Cl}$ . Öfters allerdings bleibt die unlösliche Base in Pseudolösung kolloidal gelöst. In wässrigen Aluminium-, Ferri-, Zink- und Stannilösungen z. B. sind die durch Hydrolyse entstandenen Hydroxyde als Sole in Lösung.

---

## Qualitative Analyse.

### Arbeitsplan.

Die folgende Zusammenstellung gibt die Reihenfolge der anzustellenden Reaktionen an. Jede Reihe enthält die Metalle (Kationen) oder Säuren (Anionen), deren Reaktionen nacheinander ausgeführt werden sollen. Nach genügender Kenntnis der Reaktionen einer Reihe soll zur Übung vor Beginn der folgenden Reihe die Durchführung von Analysen erfolgen:

- |  |   |
|--|---|
| 1. K, Na, $\text{NH}_4^+$ .                        | 10. HF, $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{B}_2\text{O}_3$ .        |
| 2. HCl, $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{HNO}_3$ . | 11. HBr, HJ, HCN.   |
| 3. Ba, Sr, Ca, $\text{H}_2\text{CO}_3$ .           | 12. $\text{H}_2\text{SO}_3$ , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .                    |
| 4. Mg.   | 13. $\text{HNO}_2$ , HClO, $\text{HClO}_3$ .  |
| 5. Co, Ni, Mn, Zn.                                 | 14. $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , HCNS. |
| 6. Al, Cr, Fe und $\text{H}_2\text{CrO}_4$ .       | 15. Essigsäure, Weinsäure, Zitronensäure.   |
| 7. Phosphorsäure, Oxalsäure.                       | 16. Spezielle Reaktionen.   |
| 8. Ag, Pb, Hg, Bi, Cu, Cd.                         |   |
| 9. Sb, Sn, As, $\text{H}_2\text{S}$ .              |   |

Abschluß: Kolloquium über die qualitative Analyse.

Die Metalle teilt man nach folgender Tabelle in sechs Gruppen ein, in denen jeweils die sich ähnlich verhaltenden zusammengefaßt sind:

- A) Alkalimetalle: a) K, Na,  $(\text{NH}_4)$ ;  
                                  b) Li, Rb, Cs.
- B) Alkalische Erden: Ba, Sr, Ca und Mg.
- C) Erden: Al, Cr.
- D) Metalle der Schwefelammoniumgruppe: a) Fe, Zn, Mn, Co, Ni;  
  b) Be, Zr, Y, Er, Ce, La, Di, Ti,  
  Ta, Th, Ur.
- E) Metalle der basischen Sulfide: Ag, Hg, Pb, Bi, Cu, Cd } Metalle der Schwefel-
- F) a) Metalle der sauren Sulfide: As, Sb, Sn } wasserstoffgruppe.  
      b) Seltene Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe: Tl, V, Mo, W, Se, Te;  
          Au, Pt, Pd, Jr, Rh, Ru, Os.

In den mit a) bezeichneten Unterabteilungen stehen die häufiger vorkommenden Metalle. Diese werden zunächst betrachtet werden, während die unter b) genannten, selteneren Elemente eine kurze Behandlung im Anhang finden.

## Die Alkalien: Natrium, Kalium und das Radikal Ammonium.

Die Alkalimetalle bilden typisch einwertige Ionen entsprechend ihrer Stellung in der ersten Gruppe des periodischen Systems; sie bilden die starken Basen KOH und NaOH, während NH<sub>4</sub>OH entweder infolge geringer Dissoziation oder starken Zerfalls in NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O in wässriger Lösung schwache basische Eigenschaften zeigt.

Die Verbindungen der Alkalien sind durchweg durch große Löslichkeit ausgezeichnet. Die wenigen Salze, die schwer löslich sind und die zu ihrer Erkennung dienen, sind Salze besonderer Säuren. Die Salze der gebräuchlichsten Säuren, die Chloride, z. B. NaCl, die Nitrate, z. B. KNO<sub>3</sub>, die Sulfate, z. B. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, die Phosphate, z. B. Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, die Acetate, z. B. NaCH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, die Carbonate, z. B. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> usw., sind alle in Wasser sehr leicht löslich und zum Nachweis nicht geeignet. Auch die im folgenden angeführten Fällungsreaktionen der Alkalien liefern Niederschläge, welche immer noch eine deutliche Löslichkeit in Wasser besitzen. Bedingung ist deshalb, daß man alle Reaktionen auf Alkalien in konzentriertester Lösung ausführt. Man wähle dazu nur kleine Reagensgläser oder kleine Uhrgläser. Bei Fällungen auf Alkalien entstehen ferner gern übersättigte Lösungen. Die Übersättigung kann durch Reiben mit einem Glasstab an der Innenwand des Reagensglases aufgehoben werden. Alle Fällungen auf Alkalien sind wegen der steigenden Löslichkeit der Niederschläge mit der Temperatur unbedingt in der Kälte auszuführen.

### 1. Natrium.

Auf Natriumionen gibt es in wässriger Lösung bloß eine Fällung, die durchweg angewandt wird, nämlich diejenige mit pyroantimon-saurem Kalium, K<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, gemäß der Gleichung: K<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + 2 NaCl = Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + 2 KCl. Statt Kochsalz, NaCl, kann auch ein sonstiges Natriumsalz verwendet werden. Das entstehende Natriumsalz der Pyroantimonsäure ist im Gegensatz zum entsprechenden Kaliumsalz in Wasser schwer löslich. Bei Ausführung der Reaktion ist darauf

zu achten, daß die zu prüfende Lösung nicht sauer reagiert, da sonst unlösliche Antimonsäure ausfällt, die flockig ist, während das Natriumpyroantimoniat einen sandigen, kristallinischen Niederschlag darstellt. Man fügt zweckmäßig der zu prüfenden Lösung einige Tropfen natriumfreier Kalilauge bei.

Man stelle sich aus reinem, feinst pulverisiertem Kaliumpyroantimoniat durch Schütteln mit Wasser in der Kälte eine gesättigte Lösung her und füge zu 1 ccm dieser Lösung im kleinen Reagensglas ein bis zwei Tropfen einer konzentrierten Natriumchlorid- oder Natriumsulfatlösung, schüttle und leite die Kristallisation durch Reiben mit einem Glasstab ein. Man vermeide Erwärmen, da dabei gern flockige, bläuliche Antimonsäure ausfällt.

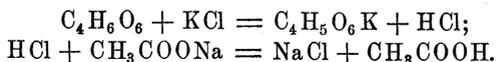
Natriumsalze erkennt man leicht durch die typische Gelbfärbung, die sie der Bunsenflamme erteilen. Sie liefern in derselben ein außerordentlich charakteristisches und intensives gelbes Licht der Wellenlänge  $589,6 \mu\mu$ , entsprechend der *D*-Linie des Sonnenspektrums.

Man erhitze an der Öse eines Platindrahtes oder an einem Magnesiastäbchen etwas Kochsalz, indem man dasselbe in den unteren, äußeren Flammensaum einer Bunsenflamme bringt.

## 2. Kalium.

Das Kalium bildet mehr schwer lösliche Salze als das Natrium. In Frage kommen besonders das saure weinsaure Kalium, das Kaliumchloroplatinat, das Kaliumkobaltinitrit und schließlich das Kaliumperchlorat. Sämtliche Fällungen können bei Gegenwart von Natriumionen vorgenommen werden, so daß Kalium und Natrium in derselben Lösung durch ihre spezifischen Reaktionen nebeneinander nachgewiesen werden können.

1. Man stelle sich eine konzentrierte wässrige Lösung von Weinsäure in der Kälte her und setze tropfenweise die auf Kalium zu prüfende Lösung zu. Dieselbe muß neutral sein. Ferner füge man einige Tropfen einer konzentrierten Lösung von Natriumacetat zu. Man hebe die meistens eintretende Übersättigung durch Reiben mit einem Glasstabe an den Gefäßwandungen auf. Es fällt ein dicker kristalliner Niederschlag:



Das essigsäure Natrium dient dazu, die lösende Wirkung der Salzsäure durch Bildung der schwächeren Essigsäure zu beseitigen. Statt Weinsäure und Natriumacetat kann man auch eine Lösung von Natriumhydrotartrat,  $C_4H_5O_6Na$ , anwenden.

2. Der Nachweis von Kalium mit Platinichlorwasserstoffsäure,  $H_2PtCl_6$ , wird, da dieses Reagens sehr teuer ist, auf dem Objektträger eines Mikroskops mit kleinsten Flüssigkeitsmengen ausgeführt. Von der zu prüfenden Lösung gibt man auf den Objektträger einen Tropfen mit einem Tropfen Platinichlorwasserstoffsäure zusammen und dampft ganz vorsichtig über kleiner Flamme ein. Es entsteht bei Gegenwart von Kaliumionen eine gelbe Fällung der Formel  $K_2PtCl_6$ , Kaliumplatinchlorid, dessen reguläre Oktaeder unter dem Mikroskop leicht zu erkennen sind an der Form und an ihrem indifferenten Verhalten gegen polarisiertes Licht. Sind gleichzeitig Natriumionen in der Lösung, so bilden sich beim Eindampfen lange, doppelt brechende und leicht lösliche Nadeln von  $Na_2PtCl_6$ . Man kann die Fällung des Kaliumchloroplatinats,  $K_2PtCl_6$ , auch in einem kleinen Reagensglase ausführen und die Fällung durch Zugabe von Alkohol verstärken. Doch muß so viel Platinchlorwasserstoffsäure zugefügt werden, daß bei Gegenwart von Natriumionen diese vollständig in die Verbindung  $Na_2PtCl_6$  übergehen können, da sonst beim Alkoholzusatz Kochsalz z. B. ausfällt, das in Alkohol schwer löslich ist. Auch dürfen weder Schwefelsäure noch  $SO_4^{2-}$ -Ionen in der zu prüfenden Lösung vorhanden sein, da die Sulfate in Alkohol unlöslich sind, und eine Fällung von Natriumsulfat bei Zugabe von Alkohol entstehen könnte.

3. Ein scharfes Reagens auf Kaliumionen ist das Natriumkobaltinitrit,  $Na_3Co(NO_2)_6$ . Man stelle sich am besten bei jeder Prüfung aus dem trockenen Salz eine frische Lösung her. Die Fällung von Kaliumionen erfolgt beim Vorhandensein von Chlorkalium nach der Gleichung:  $Na_3Co(NO_2)_6 + 2 KCl = 2 NaCl + K_2NaCo(NO_2)_6$ .

Das feste Natriumkobaltinitrit wird bereitet, indem man zunächst in 10 ccm Wasser 10 g festes Natriumnitrit auflöst, zur gelinde erwärmten Lösung 3,5 g kristallisiertes Kobaltnitrat und allmählich 3,5 ccm 50proz. Essigsäure zufügt. In einer kleinen Wasch- oder Spritzflasche sauge man zur Vertreibung der entstehenden Stickoxyde  $\frac{1}{2}$  Stunde Luft durch die Flüssigkeit und lasse darauf dieselbe stehen. Von geringen Mengen Unlöslichem wird sorgfältig abgossen und aus der Lösung durch Ausfällen mit

20 ccm Alkohol das feste Natriumkobaltinitrit gewonnen. Es wird gegebenenfalls nach zweimaligem Waschen mit Äther an der Luft getrocknet.

4. Eine weniger empfindliche Reaktion auf Kaliumionen ist die Fällung mit Überchlorsäure:  $\text{HClO}_4 + \text{KCl} = \text{HCl} + \text{KClO}_4$ . Die Fällung kann durch Zugabe von Alkohol verschärft werden, doch dürfen dann keine Sulfate in der zu prüfenden Lösung vorliegen.

Man verwende eine etwa 20proz. käufliche Lösung von Überchlorsäure (spez. Gew. 1,13), die man in einem kleinen Reagensglas mit einigen Tropfen Chlorkaliumlösung versetzt.

Natriumfreie Kaliumsalze färben die farblose Bunsenflamme violett. Bei Gegenwart von Natriumsalzen verdeckt die intensive Gelbfärbung derselben die schwächere Kaliumfärbung. Man beobachtet deshalb durch ein Kobaltglas, welches das gelbe Natriumlicht absorbiert, das violette Licht der Kaliumsalze aber durchläßt.

Man bringe an die Öse eines ausgeglühten Platindrahtes oder Magnesiastäbchens etwas Natrium- und dann etwas Kaliumsalz und stelle fest, daß, durch ein Kobaltglas beobachtet, die gelbe Natriumflamme farblos, die Kaliumflamme karminrot gefärbt erscheint. Man beobachte ebenso ein Gemisch von Kalium- und Natriumsalzen und stelle fest, daß sich der Kaliumgehalt ebenso deutlich zeigt, wie bei Verwendung reinen Kaliumsalzes.

### 3. Ammonium ( $\text{NH}_4$ ).

Das Radikal bzw. Ion ( $\text{NH}_4$ )' besitzt in seinen Salzen große Ähnlichkeit mit dem Kaliumion. Es bildet wie dieses mit Weinsäure ein primäres Tartrat von ähnlicher Schwerlöslichkeit, ebenfalls mit Platini-chlorwasserstoffsäure, Natriumkobaltinitrit und Überchlorsäure Niederschläge, die denjenigen des Kaliums äußerlich ganz ähnlich sind. Deshalb sind diese Fällungen nur in ammoniumsalzfreien Lösungen zum Nachweis für Kaliumionen geeignet.

Man stelle sich zum Vergleich die genannten Fällungen, wie bei Kalium beschrieben, mit einer Chlorammoniumlösung her.

Die Verbindungen des Ammoniums besitzen aber eine Reihe von Reaktionen, die sie von den Kalium- und Natriumverbindungen gut unterscheiden.

1. Sämtliche Ammoniumsalze sind, soweit sie nicht an schwer flüchtige Säuren gebunden sind, beim Erhitzen mit dem Bunsenbrenner in einem Tiegel restlos flüchtig. Chlorammonium,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Ammon-

sulfat,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , Ammoniumcarbonat,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  usf. verflüchtigen sich bei schwachem Erhitzen unter Bildung weißer Dämpfe. Aus Ammoniumphosphat, Ammoniumborat und ähnlichen Ammoniumsalzen entweicht nur das Ammoniak beim Erhitzen, während die freie Säure zurückbleibt, da sie schwer flüchtig ist. In vielen Fällen liegen bei analytischen Versuchen bzw. bei der Prüfung auf Alkalien die Salze der erstgenannten, leicht flüchtigen Säuren vor. Man kann infolgedessen durch einfaches Erhitzen bzw. schwaches Glühen in einem Porzellantiegel die Ammoniumsalze vertreiben und den Rückstand im Tiegel auf Kalium und Natrium prüfen.

Man erhitze in einem kleinen Porzellantiegel etwas festes Ammonchlorid, darauf etwas Ammoniumphosphat und beobachte die restlose Verflüchtigung des Salzes im ersten, einen Rückstand von Phosphorsäure im zweiten Fall.

2. Die Ammoniumverbindungen können sehr leicht durch die Entwicklung von Ammoniakgas,  $\text{NH}_3$ , erkannt werden, wenn sie mit starken Laugen, wie Natronlauge, erwärmt werden. Die Lauge macht aus den Ammoniumsalzen Ammoniumhydroxyd frei, das besonders beim Kochen reichlich in Ammoniak,  $\text{NH}_3$ , und Wasser zerfällt:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2 \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{NH}_4\text{OH}$  und  $\text{NH}_4\text{OH} = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Das entstehende Ammoniak erkennt man an seinem stechenden Geruch, der Bläuung von Lackmus-, der Schwärzung von Mercuronitratpapier und der Bräunung von Curcumapapier. Da die Natronlauge dieselben Farbreaktionen gibt, so hüte man sich durch zu starkes Erwärmen verschäumende Flüssigkeit an das Reagenspapier zu bringen.

3. Kleine Mengen Ammoniumsalze können mit Hilfe des Nesslerischen Reagens nachgewiesen werden. Dasselbe ist eine alkalische Lösung von Mercurikaliumjodid,  $\text{K}_2\text{HgJ}_4$ , die Ammonsalzlösungen bei größerer Konzentration braun färbt, bei kleineren braunrot bis gelb färbt:  $2 \text{K}_2\text{HgJ}_4 + 3 \text{NaOH} + \text{NH}_4\text{OH} = \text{Hg}_2\text{ONH}_2\text{J} + 3 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{NaJ} + 4 \text{KJ}$ .

Man setze zu der mit Natronlauge alkalisch gemachten Lösung irgend eines Ammonsalzes einige Tropfen alkalischer Mercurikaliumjodidlösung. Man beobachte wie bei kleinsten Mengen Ammonsalz eine deutlich gelbbraune Färbung, bei größeren Mengen eine starke braune Fällung entsteht.

## Die Reaktionen der gebräuchlichsten Säuren (Anionen): Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure.

### 1. Salzsäure, HCl.

a) Die Salze der Salzsäure heißen Chloride und sind dadurch ausgezeichnet, daß sie wie die Salze keiner anderen Säure fast durchgängig in Wasser leicht und reichlich löslich sind. Unlösliche Chloride sind nur das Chlorsilber,  $\text{AgCl}$ , das Mercurochlorid,  $\text{HgCl}$ , das Cuprochlorid,  $\text{CuCl}$ , während schwer löslich das Bleichlorid,  $\text{PbCl}_2$ , und das Thallochlorid,  $\text{TlCl}$ , sind. Die Chloride sind als Salze einer starken Säure ionisiert in ihren Lösungen und das vorhandene Chlorion ist mit Silbernitratlösung nachweisbar unter Bildung von weißem, unlöslichem Chlorsilber:  $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ = \text{AgCl}$ . Der Niederschlag ballt sich beim Schütteln und Erwärmen leicht käsig zusammen, ist in Salpetersäure unlöslich, dagegen leicht löslich in Ammoniak und Cyankalium:  $\text{AgCl} + 2 \text{NH}_3 = \text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$  und  $\text{AgCl} + 2 \text{KCN} = \text{KAg}(\text{CN})_2 + \text{KCl}$ . Durch Zusatz von Salpetersäure zu der ammoniakalischen und cyankalischen Lösung wird das Chlorsilber wieder gefällt.

Man gebe einen Tropfen Chlorkaliumlösung in ein Reagensglas, säure mit fünf Tropfen verdünnter Salpetersäure an und füge zwei Tropfen verdünnte Silbernitratlösung hinzu. Man beobachte, wie rasch und intensiv zuerst eine milchige Trübung entsteht, die beim Schütteln sich zu Klumpen zusammenballt. Dann gebe man zur Hälfte der Fällung tropfenweise Ammoniak bis zur vollkommenen Auflösung des Niederschlages, zur anderen Hälfte tropfenweise Cyankalium, bis der Niederschlag ebenfalls gelöst ist und überzeuge sich, daß durch Zugabe von verdünnter Salpetersäure das Chlorsilber aus beiden Lösungen wieder fällbar ist.

Die Reaktionslösungen, die Silber enthalten, gieße man in einen im Laboratorium aufgestellten Sammelbehälter für Silberrückstände zwecks Wiedergewinnung des Silbers.

b) Bei Anwesenheit von Brom- und Jodsalzen können die Chloride durch Fällen mit Silbernitrat in salpetersaurer Lösung nicht ohne weiteres nachgewiesen werden, da beim Versetzen der Lösung mit Silbernitrat auch Brom- und Jodsilber ausfallen. Man weist die Chloride dann nach, indem man die zu prüfende Substanz mit Kaliumbichromat

und konzentrierter Schwefelsäure destilliert. Bei Gegenwart von Chloriden bildet sich dann aus diesen Salzsäure und aus dieser und dem aus dem Kaliumbichromat entstehenden Chromsäureanhydrid,  $\text{CrO}_3$ , das flüchtige, brombraune Chromylchlorid ( $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ):  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CrO}_3 + 2\text{HCl} \rightleftharpoons \text{CrO}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Leitet man das flüchtige Chromylchlorid in Wasser oder verdünnte Natronlauge, so läuft der Prozeß nach der letzten Gleichung wieder zurück, es bildet sich Chromsäure bzw. Chromat und Salzsäure. Die vorgelegte Lösung wird gelb gefärbt und der Nachweis von Chromsäure darin ist zugleich der Nachweis von Chloriden in der erhitzten Substanz. Bromide und Jodide geben nämlich mit Chromsäure die entsprechende Verbindung nicht, sie gehen bei der Destillation als Elemente, d. h. freies Brom und Jod über. Da Brom und Chromylchlorid als Dampf und Flüssigkeit nahezu dieselbe Farbe haben, so ist nur der Nachweis der Chromsäure in der vorgelegten Lösung ein Beweis für das Vorhandensein von Chloriden, nicht aber die Verflüchtigung brauner Dämpfe während der Destillation.

Man verwende ein kleines Fraktionierkölbchen oder biege sich ein kleines Reagensglas ungefähr im oberen Drittel gegen die Öffnung rechtwinklig und gebe dann ein im Mörtel innig verriebenes Gemisch von etwas Kaliumchlorid mit der doppelten Menge Kaliumbichromat in dasselbe. Man achte darauf, daß das Destillationsgefäß absolut trocken ist, da sonst die sich verflüchtigten Dämpfe des Chromylchlorids bereits an den feuchten Wänden zersetzt werden. Man gieße 2 ccm konzentrierte Schwefelsäure zu dem trocknen, innigen Salzmischung und erwärme langsam. Die übergehenden Dämpfe sammle man, indem man das gebogene Ende des Reagensglases oder den Ansatz des Fraktionierkölbchens etwas in ein weiteres, schief gehaltenes Reagensglas schiebt, das mit Wasser oder Natronlauge beschickt ist. Man beobachte die Gelbfärbung der vorgelegten Lösung infolge der Zersetzung des braunen Chromylchlorids. Die vorhandene Chromsäure wird nach dem Ansäuern mit Essigsäure als Silberchromat oder mit Wasserstoffsperoxyd als Perchromsäure nachgewiesen (siehe S. 73).

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

Die Salze der Schwefelsäure, die Sulfate, besitzen im allgemeinen nicht die große Löslichkeit wie die Chloride. Besonders unlöslich sind Bariumsulfat,  $\text{BaSO}_4$ , Strontiumsulfat,  $\text{SrSO}_4$ , Calciumsulfat,  $\text{CaSO}_4$ , Bleisulfat,  $\text{PbSO}_4$ , Mercuriosulfat,  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  und Cuprosulfat,  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$ . In Alkohol sind alle Sulfate, auch diejenigen der Alkalien, unlöslich.

a) Der Nachweis des  $\text{SO}_4$ -Ions der Schwefelsäure geschieht außerordentlich leicht und einfach in den löslichen Sulfaten mit Chlorbarium in salzsaurer Lösung:  $\text{SO}_4'' + \text{Ba}'' = \text{BaSO}_4$ . Durch die große Unlöslichkeit des Bariumsulfats (1 g in 400 Liter Wasser) ist Schwefelsäure auch in kleinen Mengen leicht nachzuweisen. Die Lösung darf nicht alkalisch reagieren, da sonst durch die Kohlensäure der Luft in der alkalischen Lösung täuschende Trübungen von Bariumcarbonat entstehen können. Unlösliche Sulfate werden durch Schmelzen mit Soda oder Pottasche aufgeschlossen und das gebildete Alkalisulfat dann nachgewiesen:  $\text{BaSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{BaCO}_3$ .

Eine schwach mit Salzsäure angesäuerte Lösung von einem Tropfen Kaliumsulfatlösung in 10 ccm Wasser versetze man mit einem Tropfen Chlorbariumlösung und beobachte das fein kristallinische Bariumsulfat. Wie bei den alkalischen Erden beschrieben, schließe man festes Bariumsulfat durch Schmelzen mit Sodapottasche auf und weise in der wässrigen Auskochung der Schmelze nach dem Neutralisieren und Ansäuern des Filtrates mit Salzsäure das gebildete, lösliche Natriumsulfat mit Chlorbarium nach.

b) Auf trockenem Wege lassen sich die Sulfate wie überhaupt alle Schwefelverbindungen durch die sogenannte Heparreaktion nachweisen. Die Sulfate werden bei Gegenwart von Soda auf der Kohle mit dem Lötrohr erhitzt, wobei sich Natriumsulfid bildet, z. B.:  $\text{SrSO}_4 + 4\text{C} = \text{SrS} + 4\text{CO}$  und  $\text{SrS} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{SrCO}_3 + \text{Na}_2\text{S}$ , das beim Anfeuchten mit Wasser auf metallischem Silber einen braunen Fleck von gebildetem Silbersulfid,  $\text{Ag}_2\text{S}$ , erzeugt.

In ein Stück Holzkohle mache man mit dem Messer eine kleine Grube und bringe in dieselbe ein Gemisch von festem Strontiumsulfat oder sonst einem unlöslichen Sulfat mit kalzinierter Soda, das man sich vorher durch Verreiben im Mörser hergestellt hat. Mit der Lötrohrflamme schmelze man das Gemisch ordentlich durch, steche den Schmelzkuchen nach dem Erkalten aus und bringe ihn auf ein blankgeputztes Silberstück. Beim Befeuchten mit einem Tropfen Wasser entsteht braunschwarzes Schwefelsilber.

### 3. Salpetersäure, $\text{HNO}_3$ .

Die Salze der Salpetersäure heißen Nitrate und sind fast noch mehr als die Chloride durch große Löslichkeit ausgezeichnet. Charakteristisch unlösliche anorganische Nitrate gibt es nicht, so daß die Salpetersäure nicht wie die Salzsäure und Schwefelsäure durch Fällungsreaktionen nachgewiesen werden kann. Der Nachweis der Salpetersäure gründet

sich vielmehr auf Farbreaktionen, welche durch ihre stark oxydierenden Eigenschaften bedingt sind. Die Salpetersäure ist eine endotherme Substanz, d. h. eine Verbindung, welche unter Wärmeentwicklung freiwillig zerfällt nach der Gleichung:  $2 \text{HNO}_3 = 2 \text{NO} + 3 \text{O} + \text{H}_2\text{O}$ . Der entstehende Sauerstoff wirkt dabei stark oxydierend. Je konzentrierter die Salpetersäure und je höher die Temperatur ist, auf welche sie erhitzt wird, um so rascher geht dieser Zerfall vor sich. Der Zerfall der Salpetersäure ist an der Bildung von braunen Dämpfen erkenntlich, indem das Stickoxyd, NO, sich mit einem Teil des Sauerstoffs, falls derselbe nicht zu sonstigen Oxydationszwecken verbraucht wird, zu braunem  $\text{NO}_2$  verbindet.

a) Man weist Salpetersäure am gebräuchlichsten und besten mit der Ferrosulfatreaktion nach. Eine kaltgesättigte Ferrosulfatlösung, der man die zu untersuchende Lösung und etwas verdünnte Schwefelsäure zugefügt hat, unterschichtet man vorsichtig mit konzentrierter Schwefelsäure. An der Berührungszone der beiden Flüssigkeiten entsteht zunächst eine violette Färbung und dann schließlich ein tiefbraun gefärbter Ring. Die Salpetersäure ist durch die konzentrierte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt worden, hat zunächst mit dem Ferrosulfat so reagiert, daß sie ihren nach obiger Zerfallsgleichung entstehenden Sauerstoff unter Oxydation des Ferrosulfats zu Ferrisulfat abgegeben hat:  $2 \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O} = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Das aus der Salpetersäure entstandene Stickoxyd, NO, bildet aber mit überschüssigem Ferrosulfat eine Additionsverbindung,  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NO})_x$ , die charakteristisch und intensiv braunviolett gefärbt ist. Diese Reaktion führt man am besten mit Alkalinitraten aus. Enthält die zu untersuchende Substanz noch andere Metalle, so kocht man dieselbe mit Sodalösung und bindet dadurch die Salpetersäure an Natrium, z. B.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2 \text{NaNO}_3 + \text{PbCO}_3$ . Man kann aber auch, besonders dann, wenn durch die konzentrierte Schwefelsäure sich andere Färbungen bilden sollten, wie z. B. Bräunung durch Kohleabscheidung aus organischen Substanzen, den Nachweis der Salpetersäure wie folgt ausführen: Man versetzt die zu prüfende Nitratlösung mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure und überschichtet die heiße Mischung mit einer konzentrierten Eisenvitriollösung. Dieselbe charakteristische Färbung durch Salpetersäure ist dann leicht zu beobachten.

Man pulverisiere reines Ferrosulfat und schüttele damit direkt die zu prüfende, schwach schwefelsaure Nitratlösung, bis sich dieselbe mit Ferrosulfat gesättigt hat. Dann lasse man langsam an der Wand des Reagensglases konzentrierte Schwefelsäure auf den Boden des Reagensglases laufen und beobachte, wie zwischen der schweren Schwefelsäure und der darüber befindlichen Ferrosulfatlösung allmählich sich eine violette und schließlich braune Zone ausbildet. Ferner gebe man etwas Weinsäurelösung in ein Reagensglas mit zwei Tropfen Natriumnitratlösung, füge das gleiche Volumen konzentrierter Schwefelsäure hinzu und schüttele vorsichtig um. Die Lösung erwärmt sich von selbst durch die Mischung der konzentrierten Schwefelsäure mit der wässrigeren Flüssigkeit. Aus feinpulverisiertem Ferrosulfat stelle man sich wieder durch Schütteln in der Kälte eine gesättigte Ferrosulfatlösung her und schichte sie mit Hilfe eines Glasröhrchens oder einer kleinen Pipette über die heiße, stark schwefelsaure Lösung in dem schräg gehaltenen Reagensglas. Man beobachtet, wie, trotzdem die starke Schwefelsäure in der Weinsäurelösung eine Dunkelfärbung verursacht, der violettbraune Ring der Salpetersäure gut zu beobachten ist. Man vermeide, die Ferrosulfatlösung bei ihrer Herstellung zu erwärmen, da durch Luft leicht Oxydation zu Ferrisulfat und damit Unwirksamwerden der Lösung eintritt. Man verwende auch stets eine aus festem Ferrosulfat hergestellte, frische Lösung.

b) Die Salpetersäure kann auch durch Reduktion zu salpetriger Säure leicht erkannt werden. Letztere ist imstande, aus Jodkalium in schwach saurer Lösung sofort Jod auszuschleiden, das an der intensiven Färbung, die es mit Stärkelösung liefert, erkannt wird ( $\text{HNO}_3 + \text{Zn} = \text{ZnO} + \text{HNO}_2$  und  $2\text{HNO}_2 + 2\text{JH} = 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{J}_2$ ). Die Reduktion geschieht am besten mit metallischem Zink in essigsaurer Lösung, so daß das nach obiger Gleichung entstehende Zinkoxyd sich sofort in Essigsäure unter Salzbildung auflöst ( $\text{ZnO} + 2\text{CH}_3\text{COOH} = \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{O}$ ).

In einem Reagensglase versetze man 5 ccm Wasser mit einem Tropfen Natriumnitratlösung und einigen Tropfen Essigsäure, füge dann ein kleines Stückchen metallisches Zink zu und einen Tropfen Jodkaliumlösung. Alsbald wird die Lösung gelblich gefärbt von freiem Jod, das noch deutlicher erkannt werden kann, indem man zwei Tropfen Stärkelösung zugibt. Die Lösung wird durch Bildung von Jodstärke intensiv blau gefärbt.

c) Salpetersäure ist auch durch die Brucinreaktion nachweisbar, doch ist die Reaktion nicht so scharf wie die eben angeführten. In stark schwefelsaurer Lösung gibt Brucin mit Nitraten zunächst eine rote, bald in Gelb übergehende Färbung.

Auf einem Uhrgläschen vermische man am besten trockenes Nitrat oder einen Tropfen Natriumnitratlösung mit der dreifachen Menge konzentrierter

Schwefelsäure und füge dann etwas einer Lösung von 0,1 g Brucin in 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure zu. Man beobachte die auftretende Färbung und auch den raschen Umschlag und das Verschwinden desselben.

d) Mit Diphenylamin kann man Salpetersäure feststellen, wenn alle anderen Oxydationsmittel, wie z. B. Chlorate, Superoxyde, höhere Oxydationsstufen der Metalle, wie Chromate, ja selbst Ferrisalze nachweislich nicht in der Lösung vorhanden sind. Die Reaktion ist eine ausgesprochene allgemeine Reaktion auf Oxydationsmittel und deshalb keine spezifische auf Salpetersäure. Die Diphenylaminreaktion beruht darauf, daß bei Gegenwart von starker Schwefelsäure aus Diphenylamin durch Oxydationsmittel ein kornblumenblau gefärbter Körper entsteht.

Man löse 0,1 g Diphenylamin in 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 4 ccm Wasser auf. In einem Reagensglase übersichtige man dann etwas von dieser Lösung mit einer ganz verdünnten Natriumnitratlösung und beobachte, daß die Reaktion tatsächlich sehr scharf ist. In einem anderen Reagensglase gebe man zu einer weiteren Probe der Diphenylaminlösung eine salpetersäurefreie Ferrichloridlösung und beobachte dieselbe Färbung.

e) Die Nitrate verpuffen mit verbrennlichen Substanzen oder auf der Kohle mit dem Lötrohr erhitzt unter lebhaftem Sprühen infolge der stark oxydierenden Wirkung der Salpetersäure. Die dabei auftretende Flamme zeigt die für die vorhandene Base charakteristische Färbung.

Die Analyse von Substanzen, die nur Alkali- und Ammoniumverbindungen, ferner nur Salze der Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure enthalten, ist in Tabelle 1 skizziert.

---

## Die Erdalkalien: Barium, Strontium, Calcium.

---

Die Erdalkalien sind typisch zweiwertig, entsprechend ihrer Stellung in der zweiten Gruppe des periodischen Systems. Sie bilden Hydroxyde, die schwächere Basen sind als die Alkalihydroxyde. In Wasser reichlich löslich sind die Halogenide, Nitrate, Nitrite und Acetate. Die Carbonate, Sulfate, Oxalate, Phosphate, Chromate, sowie die Hydroxyde sind in charakteristischer Weise schwer- oder unlöslich. Folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Löslichkeitsverhältnisse.

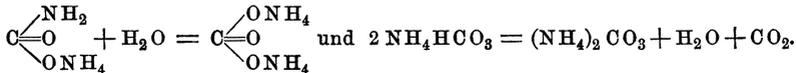
In 100 ccm Wasser sind bei 18° löslich:

|                    | Barium-<br>g | Strontium-<br>g | Calcium-<br>g |
|--------------------|--------------|-----------------|---------------|
| Carbonat . . . . . | 0,002 3      | 0,001 1         | 0,001 3       |
| Sulfat . . . . .   | 0,000 23     | 0,011           | 0,20          |
| Chromat . . . . .  | 0,000 38     | 0,12            | 0,4           |
| Oxalat . . . . .   | 0,008 6      | 0,004 6         | 0,000 56      |
| Hydroxyd . . . . . | 3,7          | 0,77            | 0,17          |

### 1. Die Carbonate.

Die Carbonate des Bariums, Strontiums und Calciums besitzen, wie ersichtlich, ungefähr gleiche Löslichkeit.

Man gebe, um dies festzustellen, in drei Reagensgläser etwas 10 proz. Chlorbarium-, Chlorstrontium- und Chlorcalciumlösung. Man versuche tropfenweise diejenige Menge gekochtes Ammoniumcarbonat zuzusetzen, die gerade Fällung der Carbonate erzeugt und stelle fest, daß die Carbonatniederschläge sich jeweils gleich schnell und in ungefähr derselben Beschaffenheit bilden, z. B.:  $\text{BaCl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = 2(\text{NH}_4)\text{Cl} + \text{BaCO}_3$ . Man kocht vor der Fällung das Ammoniumcarbonat, damit sich das als Verunreinigung dabei befindliche carbaminsaure Ammonium und Ammoniumbicarbonat in Kohlensäures Ammonium umwandelt:



Die Carbonatfällungen löse man in verdünnter Salzsäure, Salpetersäure oder Essigsäure wieder auf. Mit Schwefelsäure verwandeln sie sich in unlösliche Sulfate.

### 2. Die Sulfate.

Die Sulfate der alkalischen Erden besitzen eine verschiedene Löslichkeit. Während Bariumsulfat zu den Körpern geringster Löslichkeit überhaupt zählt, ist Calciumsulfat (Gips) in Wasser sehr deutlich löslich. Strontiumsulfat steht in seinem Löslichkeitsverhalten zwischen Barium- und Calciumsulfat.

Man kann die Löslichkeitsverhältnisse der Sulfate feststellen, indem man wieder in drei Reagensgläser etwas von den Lösungen der Chloride des Bariums, Strontiums und Calciums gibt. Beim Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Natriumsulfat entsteht bei der Chlorbariumlösung

sofort eine außerordentlich feine, milchig weiße Fällung von Bariumsulfat. In der Strontiumlösung dagegen und erst recht in der Calciumlösung findet die Bildung und Ausfällung des Sulfats viel langsamer statt, die Fällung ist sichtbar gröber kristallinisch als in der Bariumlösung.

Die Löslichkeit von Calciumsulfat in Wasser gegenüber den Sulfaten von Barium und Strontium ist genügend, um Bariumlösungen und nicht zu verdünnte Strontiumlösungen zu fällen, z. B.:  $\text{SrCl}_2 + \text{CaSO}_4 = \text{CaCl}_2 + \text{SrSO}_4$ .

Man versetze eine Chlorbariumlösung und eine Chlorstrontiumlösung mit gesättigtem Gipswasser und stelle wieder fest, daß das Bariumsulfat rasch, das Strontiumsulfat langsamer ausfällt.

Die Sulfate der alkalischen Erden lösen sich in konzentrierter Salzsäure oder Salzen, welche beim Erwärmen solche liefern, reichlicher als in Wasser. Besonders beim Gips ist dies deutlich zu beobachten. Die Auflösung ist eine Folge der stärker sauren Eigenschaften, d. h. der größeren Ionisation der Salzsäure gegenüber der Schwefelsäure, so daß nach der Gleichung  $\text{CaSO}_4 + 2\text{HCl} \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$  ein geringer Umsatz zu löslichem Chlorcalcium erfolgt.

Man stelle sich durch Fällung einer verdünnten Chlorcalciumlösung einen schwachen Niederschlag von Calciumsulfat her und löse ihn durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure wieder auf.

Die Sulfate der alkalischen Erden lösen sich auch in konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung von sauren Sulfaten, z. B.:  $\text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ba}(\text{HSO}_4)_2$ . Beim Verdünnen mit Wasser fallen aber die neutralen Sulfate wieder aus.

In lösliche Salze können die Sulfate durch einen sogenannten Aufschluß mit Soda oder Pottasche übergeführt werden. Beim Kochen mit einer konzentrierten Sodalösung wandeln sich Bariumsulfat und Strontiumsulfat zu einem deutlichen Teil, Calciumsulfat vollständig in das entsprechende Carbonat um, z. B.:  $\text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ . Bei allen Sulfaten praktisch vollständig ist der Umsatz im Sinne dieser Gleichung beim Schmelzen derselben mit der vier- bis fünffachen Menge eines Gemisches von Soda und Pottasche (1:1). Das entstandene Carbonat wird gut von dem gebildeten Natriumsulfat ausgewaschen und dann, z. B. in Essigsäure, gelöst. Versäumt man das Auswaschen, so bildet beim Auflösen in Säure das Natriumsulfat wieder unlösliches Erdalkalisulfat zurück, z. B.  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + 2\text{CH}_3\text{COONa}$ .

Man koche etwas Bariumsulfat mit konzentrierter Sodalösung  $\frac{1}{4}$  Stunde lang, filtriere, wasche mit heißem Wasser aus und stelle fest, daß sich nur ein kleiner Teil des Niederschlages in Essigsäure löst, in dieser Lösung durch Schwefelsäure aber immerhin eine deutliche Fällung von  $\text{BaSO}_4$  entsteht. Festes Calciumsulfat behandle man genau so und stelle fest, daß es sich nahezu vollständig in Carbonat verwandelt. Ferner schmelze man etwas trockenes Bariumsulfat mit obengenanntem Sodapottaschegemisch auf dem Gebläse, nehme die erkaltete Schmelze mit Wasser auf und wasche den Rückstand gut aus. Er löst sich fast vollkommen in Essigsäure auf.

### 3. Die Chromate.

Die Fällungs- und Löslichkeitsverhältnisse der Chromate sind denen der Sulfate ähnlich, ihre Zusammensetzung ihnen ebenfalls analog:  $\text{BaCrO}_4$ ,  $\text{SrCrO}_4$ ,  $\text{CaCrO}_4$ . Das Calcium- und etwas weniger das Strontiumchromat sind infolge der schwach sauren Eigenschaften der Chromsäure in Essigsäure löslich, das Bariumchromat,  $\text{BaCrO}_4$ , dagegen ist infolge seiner großen Unlöslichkeit auch in Essigsäure unlöslich.

Man fälle neutrale Lösungen von Barium-, Strontium- und Calciumchlorid mit Kaliumchromat und gebe dann zu jeder Fällung verdünnte Essigsäure, wobei nur das Calcium- und Strontiumchromat sich auflösen. Man kann zur Fällung auch Kaliumbichromat benutzen, das man vorher neutralisiert hat oder auch Kaliumbichromat und Natriumacetat, da sonst die Fällung unvollständig wird infolge Bildung freier Salzsäure:  $2\text{BaCl}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 2\text{BaCrO}_4 + 2\text{KCl} + 2\text{HCl}$  und  $2\text{HCl} + 2\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} = 2\text{NaCl} + 2\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ .

### 4. Die Oxalate.

Wie aus obiger Tabelle ersichtlich, kehren sich die Löslichkeitsverhältnisse bei den Oxalaten um. Das unlöslichste der Erdalkali-oxalate ist das Calciumoxalat,  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ .

Man fälle wieder vergleichsweise in drei Reagensgläsern eine Barium-, Strontium- und Calciumchloridlösung mit oxalsaurem Ammonium und stelle fest, daß der Niederschlag am feinsten in der Calciumlösung ausfällt. Man stelle weiter fest, daß von den drei erhaltenen Niederschlägen von Calciumoxalat,  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , Strontiumoxalat,  $\text{SrC}_2\text{O}_4$  und Bariumoxalat,  $\text{BaC}_2\text{O}_4$ , die beiden letzteren in Essigsäure löslich sind, während Calciumoxalat sich mit Essigsäure nicht verändert.

### 5. Die Phosphate

der alkalischen Erden, z. B.  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , wie man sie sich herstellt durch Fällen der neutralen Lösungen der Chloride mit Natriumphosphat,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , unter Zufügen von Ammoniak, sind ähnlich den Carbonaten

in ungefähr gleicher Weise unlöslich:  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_3 = \text{Na}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$   
 und  $2 \text{Na}_2\text{NH}_4\text{PO}_4 + 3 \text{CaCl}_2 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 4 \text{NaCl} + 2 \text{NH}_4\text{Cl}$ .

Man versetze wieder in drei Reagensgläsern nacheinander Barium-, Strontium- und Calciumchloridlösung gleicher Konzentration zuerst mit etwas carbonatfreier, verdünnter Ammoniaklösung und dann tropfenweise mit Natriumphosphatlösung und beobachte, daß die ausfallenden Niederschläge ungefähr gleich rasch und in demselben Zerteilungsgrad erfolgen.

## 6. Die Hydroxyde

der alkalischen Erden besitzen eine gewisse Löslichkeit in Wasser und bilden stark alkalisch reagierende Lösungen. Am löslichsten ist das Bariumhydroxyd, es ist zugleich auch die stärkste Base unter den Hydroxyden der alkalischen Erden. Die Lösungen der Hydroxyde trüben sich an der Luft, da sich durch den Kohlensäuregehalt derselben Carbonate bilden. Man kann durch die Laugen der Alkalien aus konzentrierten wässrigen Lösungen der Salze der alkalischen Erden die Hydroxyde  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ausfällen. Doch müssen die Laugen kohlenstofffrei sein, was bei den gewöhnlich gebrauchten Alkalilaugen des Laboratoriums meistens nicht der Fall ist, da sonst wieder Carbonate mit ausfallen. Lösungen schwacher Basen oder solche mit wenig Hydroxylionen, wie beispielsweise Ammoniaklösungen, fallen naturgemäß Salzlösungen alkalischer Erden nicht.

## 7. Die Flammenfärbungen.

Die Salze der alkalischen Erden, die leicht zersetzbar sind, wie z. B. Chloride und Nitrate, sind in der Bunsenflamme flüchtig und erteilen derselben charakteristische Färbungen, und zwar färben die Bariumsalze grün, die Strontiumsalze carminrot, endlich die Calciumsalze gelbrot. Sulfate zeigen die Flammenreaktionen erst dann, wenn sie im Reduktionsraume der Flamme reduziert und die an der Öse des Platindrahtes entstandenen Sulfide durch Betupfen mit Salzsäure in Chloride übergeführt wurden ( $\text{BaSO}_4 + 4 \text{CO} = 4 \text{CO}_2 + \text{BaS}$  und  $\text{BaS} + 2 \text{HCl} = \text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$ ).

Man führe diese Flammenreaktionen, wie bei den Alkalien beschrieben, mit den Chloriden der alkalischen Erden aus und versuche dann in der eben beschriebenen Weise unter Verwendung von Barium-, Strontium- und Calciumsulfat die entsprechenden Flammenfärbungen zu erhalten.

---

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

Die Kohlensäure bildet sich beim Zusammenbringen von gasförmigem Kohlendioxyd mit Wasser:  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$ . Die erhaltene, wässrige Lösung reagiert schwach sauer, was eine geringe Wasserstoffionenkonzentration in derselben anzeigt. Diese kann bedingt sein entweder durch die geringe Dissoziation der gebildeten Kohlensäure, also durch die geringe Stärke derselben oder durch einen nur geringen Verlauf obiger Reaktion von links nach rechts. Infolge der schwach sauren Eigenschaften der wässrigen Kohlensäure zeigen die Salze derselben, besonders soweit sie löslich sind, starke Hydrolyse. Aus demselben Grunde ist auch die Kohlensäure aus ihren Salzen sehr leicht in Freiheit zu setzen. Alle Carbonate sind entweder in der Kälte bereits oder beim schwachen Anwärmen leicht in Mineralsäuren löslich. Da die gebildete Kohlensäure zum großen Teil nach obiger Gleichung in Kohlendioxyd und Wasser zerfällt, das Kohlendioxyd aber nur gering in Wasser löslich und flüchtig ist, so entweicht es und kann zur Erkennung von Kohlensäure dienen.

Übergießt man deshalb ein trockenes Carbonat mit Mineralsäure, so entweicht im allgemeinen bereits in der Kälte unter Brausen und Aufschäumen das entstehende Kohlendioxyd. Auf seinen Nachweis gründet sich durchweg auch der Nachweis der Kohlensäure. Da das Kohlendioxyd schwerer als Luft ist, so sammelt es sich über der Reaktionsflüssigkeit an und verdrängt die darüber befindliche Luft. Bringt man in den mit Kohlendioxyd angefüllten Raum einen mit Barytwasser befeuchteten Glasstab, so beschlägt sich derselbe sofort mit Bariumcarbonat:  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Man kann auch durch langsames Neigen des das entwickelte Kohlendioxyd enthaltenden Gefäßes das Kohlendioxyd in ein anderes Gefäß überströmen lassen und dort das Kohlendioxyd dann nachweisen.

In genauester Weise prüft man auf Kohlensäure, indem man in einem kleinen Zersetzungskölbchen aus der zu prüfenden Substanz mit verdünnter Säure das Kohlendioxyd entwickelt und unter Durchsaugen eines kohlenstofffreien Luftstromes dasselbe in vorgelegtem Barytwasser unter Bildung von unlöslichem Bariumcarbonat absorbiert.

Man gebe in ein Reagensglas etwas gepulverte Kreide, übergieße mit verdünnter Salzsäure und beobachte das charakteristische Aufschäumen. Man befeuchte einen Glasstab mit Barytwasser und halte ihn in das Reagensglas, etwa 2 cm von der Reaktionsflüssigkeit entfernt. Man beobachte die charakteristische weiße Trübung, die sich mit verdünnter Salzsäure sofort auflöst.

---

## Das Magnesium.

---

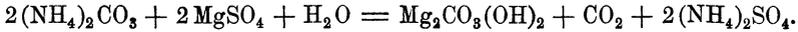
Das Magnesium ist wie die alkalischen Erden typisch zweiwertig. Es ähnelt aber in seinen Eigenschaften dem später besprochenen Zink, das mit ihm in derselben Untergruppe der zweiten Gruppe des periodischen Systems steht. Das Magnesiumhydroxyd ist eine schwächere Base und unlöslicher als die Hydroxyde der alkalischen Erden. Dagegen sind wie bei den alkalischen Erden die Chloride, Nitrate, die Nitrite und die Acetate in Wasser löslich. Das Magnesium unterscheidet sich aber vor allem dadurch deutlich von den alkalischen Erden, daß sein Sulfat,  $MgSO_4$ , und auch analog das Chromat,  $MgCrO_4$ , in Wasser reichlich löslich sind.

Dazu kommt ferner, daß das Magnesiumcarbonat gegenüber den Carbonaten der alkalischen Erden eine viel größere Löslichkeit aufweist. Sie beträgt ungefähr 0,1 g pro 100 ccm Wasser bei 18°. Das Oxalat ist auch etwas löslicher als die Oxalate der alkalischen Erden, so daß schließlich als besonderes Charakteristikum für das Magnesium nur noch die Fällung mit Alkaliphosphaten übrig bleibt.

1. Die Laugen der Alkalien und alkalischen Erden, wie Natronlauge und Barytwasser, fällen aus Magnesiumsalzlösungen das schwer lösliche Magnesiumhydroxyd,  $Mg(OH)_2$ , z. B.:  $MgCl_2 + Ba(OH)_2 = Mg(OH)_2 + BaCl_2$ .

In einem Reagensglase versetze man zur Beobachtung dieser Fällung eine Chlormagnesiumlösung mit etwas Barytwasser und erwärme. Man beobachte, daß schwache Basen oder solche mit wenig  $OH^-$ -Ionen, wie verdünntes, reines Ammoniumhydroxyd, Magnesiumsalzlösungen nicht oder nur schwach fällen, da das Löslichkeitsprodukt für  $Mg(OH)_2$  nicht erreicht wird.

2. Magnesiumsalzlösungen werden durch Ammoniumcarbonat in der Hitze unter Bildung eines basischen Magnesiumcarbonats getrübt:



Sind Ammoniumsalze zugegen, so wird die Dissoziation des Ammoniumcarbonates so zurückgedrängt, daß die vorhandene  $\text{CO}_3$ -Ionenkonzentration nicht ausreicht, um eine Fällung hervorzurufen. Durch diese Reaktion unterscheidet sich das Magnesium ebenfalls deutlich von den alkalischen Erden.

3. Das wichtigste Reagens auf Magnesium ist Natriumphosphat bei Gegenwart von Ammoniak und Ammonsalzen. Es bildet sich nach der Gleichung:  $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_3 + \text{Na}_2\text{HPO}_4 = 2\text{NaCl} + \text{MgNH}_4\text{PO}_4$  ein Magnesiumammoniumphosphat, dessen Löslichkeit durch die Gegenwart von Ammoniumsalzen, da es selbst ein Ammoniumsalz ist, weiter heruntergedrückt wird. Ohne Ammoniak bzw. Ammoniumsalze entsteht eine amorphe Fällung von  $\text{MgHPO}_4$ .

Man versetze von zwei Proben Magnesiumsalzlösung die eine nur mit Natriumphosphat, die andere mit Chlorammonlösung, Ammoniaklösung und Natriumphosphat und erwärme etwas. Im letzten Falle entsteht eine typische, kristallinische Fällung von Magnesiumammoniumphosphat, die unter dem Mikroskop charakteristisch sternförmig geordnete Kristallgebilde zeigt. Deutlich von diesem Niederschlag verschieden ist die gallertige Fällung in einer ammoniumsalzfreien Lösung, die ähnlich den Phosphatfällungen der alkalischen Erden ist.

Über Trennung der Erdalkali- und Magnesiumverbindungen von den Alkaliverbindungen und voneinander siehe Tabelle II.

---

## Die Erden: Aluminium und Chrom.

---

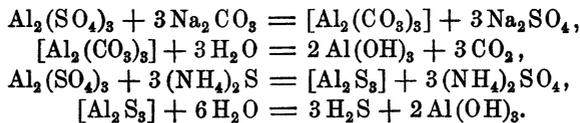
Aluminium und Chrom sind typisch dreiwertig, das Chrom tritt aber auch, seiner Stellung in der sechsten Gruppe des periodischen Systems entsprechend, sechswertig auf. Aluminiumhydroxyd,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , und Chromhydroxyd,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , sind sehr schwache Basen, noch schwächer als die Hydroxyde der alkalischen Erden. Auch sind sie in Wasser noch unlöslicher als diese. Infolge ihrer schwach basischen Eigen-

schaften sind die wässrigen Lösungen der löslichen Salze, wie z. B. der Chloride und der Sulfate, hydrolytisch gespalten und reagieren dann durch das Auftreten der vorhandenen Säure sauer (siehe S. 46). Das entstehende Hydroxyd bleibt kolloidal gelöst.

Man kann diese Hydrolyse feststellen, indem man z. B. eine wässrige Lösung von Aluminium- oder Chromalaun [z. B.  $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24 H_2O$ ] mit einem blauen Lackmuspapier auf ihre Reaktion prüft.

### 1. Die Carbonate und Sulfide.

Die leichte Hydrolysierbarkeit der Chrom- und Aluminiumsalze drückt sich augenfällig darin aus, daß die Carbonate und Sulfide in wässriger Lösung nicht beständig sind, sondern sofort unter Kohlensäure- bzw. Schwefelwasserstoffentwicklung zerfallen. Versetzt man deshalb eine wässrige Aluminium- oder Chromsulfatlösung mit Soda oder Schwefelammonium, so findet Gasentwicklung von Kohlendioxyd oder Schwefelwasserstoff statt, z. B.:



Man gebe in zwei Reagensgläser Lösungen von Chromsulfat und Aluminiumsulfat bzw. Chromalaun und Aluminiumalaun, erwärme schwach und füge zu der einen Lösung konzentrierte Soda- und zu der anderen konzentrierte Schwefelammoniumlösung. Man beobachte die stürmische, zum Überschäumen führende Gasentwicklung und die Fällung von Aluminium- und Chromhydroxyd.

Schwerer hydrolysierbar bzw. durch Hydrolyse fällbar sind die Acetate des Aluminiums und Chroms. Aluminiumacetat,  $Al(CH_3CO_2)_3$ , spaltet sich erst beim Erhitzen reichlich in Aluminiumhydroxyd bzw. zuerst in ein basisches Salz und freie Essigsäure, während Chromacetat auch beim Erhitzen sich nicht sehr stark spaltet, sich auch kaum merklich trübt, weil das basische Salz kolloidal in Lösung bleibt. Nur wenn die Chromlösung Aluminiumsalze oder andere Salze enthält, die sich beim Erhitzen unter Bildung eines unlöslichen Niederschlages hydrolysieren, fällt auch basisches Chromacetat mit aus. Die Hydrolyse des Aluminiumacetats erfolgt stufenweise:  $Al(CH_3CO_2)_3 + H_2O = Al(CH_3CO_2)_2OH$

+  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Das entstandene basische Salz  $\text{Al}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{OH}$  ist unlöslich und fällt aus. Bei weiterem Kochen aber spaltet es weiter Essigsäure ab, die sich allmählich während des Kochens verflüchtigt, bis schließlich reines Aluminiumhydroxyd,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , zurückbleibt.

Man versetze in zwei Reagenzgläsern eine Lösung von Aluminiumsulfat und Chromsulfat mit Natriumacetat, so daß sich, da kalte Lösungen angewendet werden, das neutrale Acetat bildet, das in der Kälte löslich und nur wenig hydrolysierbar ist. Man erwärme die beiden Lösungen und stelle die leicht eintretende Trübung der Aluminiumacetatlösung in der Kochhitze fest, während die Chromlösung bei derselben Temperatur klar bleibt. Man beobachte den Geruch nach Essigsäure bei der kochenden Aluminiumlösung. Man gebe Mischungen von Aluminium- und Chromsulfat mit Natriumacetat zusammen und koche und beobachte, daß der ausfallende Niederschlag nicht rein weißes basisches Aluminiumacetat ist, sondern durch Mitreißen von Chromacetat eine graugrüne Farbe hat.

## 2. Die Hydroxyde.

Durch Alkali-, Erdalkali- und Ammoniaklauge sind aus den Salzen des Aluminiums und Chroms die Hydroxyde fällbar. Aluminiumhydroxyd ist gallertig weiß, Chromhydroxyd je nach den Fällungsbedingungen graugrün bis grauviolett. Die Niederschläge dieser Hydroxyde sind sehr voluminös gallertig. Dies bedingt, daß sie leicht kolloidal in Lösung gehen. Besonders mit starker Ammoniaklösung ist das gerade bei Chromhydroxyd durch die Farbe leicht festzustellen. Man darf deshalb nur mit geringem Überschuß von Ammoniak fällen.

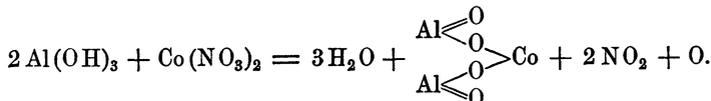
Man fälle eine Chromsulfatlösung mit überschüssigem konzentrierten Ammoniak und filtriere von dem gebildeten Niederschlage ab. Das Filtrat ist grauviolett durch kolloidal gelöstes Chromhydroxyd.

Aluminiumhydroxyd und Chromhydroxyd sind als basische Hydroxyde leicht in Mineralsäuren löslich, wenigstens in frisch gefälltem Zustande. Die Lösungsgeschwindigkeit nimmt in dem Maße ab, wie die Hydroxyde eintrocknen und dadurch an Oberflächengröße und entsprechend an Angriffsfläche für die Säure einbüßen. Stark getrocknetes und erst recht geglühtes Aluminiumhydroxyd und Chromhydroxyd lösen sich in Mineralsäuren äußerst langsam auf. Am besten kann man sie, falls sie in solch nahezu unlöslicher Form auch in der Analyse vorkommen, durch Erhitzen mit Ätznatron im Silbertiegel oder mit Kaliumbisulfat im Porzellantiegel in Lösung bringen. Das Kaliumbisulfat spaltet in

der Hitze  $\text{SO}_3$  ab, das mit dem Aluminium- und Chromoxyd unter Bildung von Sulfat reagiert, z. B.  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{KHSO}_4 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Die Hydroxyde des Chroms und Aluminiums zeigen aber starken Basen gegenüber auch sauren Charakter, indem sie mit solchen, z. B. den Alkalilaugen, leicht Salze bilden. Deshalb löst sich Aluminiumoxyd und Chromoxyd auch in geschmolzenem Ätznatron auf, wie erwähnt; z. B. Aluminiumoxyd unter Bildung von Aluminat:  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} = 2\text{AlO}(\text{ONa}) + \text{H}_2\text{O}$ . Wegen dieses doppelten Charakters, sowohl mit Säuren als mit Basen Salze bilden zu können, nennt man Aluminium- und Chromhydroxyd amphotere Hydroxyde.

Durch die Bildung eines Kobaltaluminats, das besonders charakteristisch blau gefärbt ist und den Namen Thénards Blau führt, kann das Aluminiumhydroxyd, nachdem es als solches abgeschieden ist, identifiziert werden, wenn man es, mit einer verdünnten Kobaltnitratlösung befeuchtet, in der Flamme erhitzt. Es geht dann die Reaktion vor sich:



Man kann sich Thénards Blau leicht herstellen, indem man etwas Aluminiumhydroxyd mit Ammoniak aus einer Aluminiumsulfatlösung fällt, filtriert, den Niederschlag in wenig Salpetersäure auflöst und einen Filtrierpapierstreifen mit dieser Lösung tränkt, nachdem man zu dieser Lösung etwas Kobaltnitratlösung zugesetzt hat. Man darf nur ganz wenig der Kobaltlösung zufügen, da bei dem Glühen sonst aus dem überschüssigen Kobaltnitrat dunkles Kobaltoxyd entsteht, das die blaue Farbe des Kobaltaluminats verdeckt. Den feuchten Filtrierpapierstreifen trocknet und verascht man über einer Bunsenflamme.

Chromhydroxyd zeigt eine ähnliche charakteristische Reaktion nicht.

Der amphotere Charakter des Aluminium- und Chromhydroxyds zeigt sich besonders darin deutlich, daß sie, aus Aluminium- und Chromlösungen frisch gefällt, mit überschüssiger kalter Alkalilauge sehr leicht wieder in Lösung gehen. Das Aluminiumhydroxyd besitzt indessen stärker sauren Charakter als das Chromhydroxyd. Dies äußert sich darin, daß die kalt hergestellten Lösungen von Aluminiumhydroxyd und Chromhydroxyd in Alkalilauge beim Erwärmen sich verschieden verhalten. Die Aluminiumhydroxydlösung bleibt in der Hitze

klar, während die Lösung des Chromhydroxyds unter Fällung des Hydroxyds hydrolytisch gespalten wird. Der Vorgang nach der Gleichung:  $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{CrO}(\text{ONa}) + 2\text{H}_2\text{O}$  läuft in der Kälte von links nach rechts, beim Erwärmen von rechts nach links.

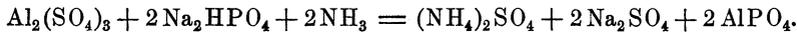
In zwei Reagensgläsern gebe man Aluminium- und Chromsulfatlösung, versetze sie in der Kälte mit Natronlauge im Überschuß, und zwar mit so viel, daß die entstehenden Niederschläge sich wieder auflösen. Man erhält eine farblose Aluminium- und eine dunkelgrün gefärbte Chromlösung. Erhitzt, bleibt die Aluminiumlösung klar, während die Chromlösung graugrünes Hydroxyd ausfallen läßt.

Mit schwachen Basen, wie wässriger Ammoniaklösung, sind Aluminium- und Chromhydroxyd nicht in Lösung zu bringen, da mit der schwachen Base, z. B. Ammoniumhydroxyd, keine beständigen Aluminate gebildet werden. Es erfolgt in größerem oder geringerem Umfange nur eine kolloidale Lösung. Auch starken Laugen gegenüber nimmt die Auflösungs geschwindigkeit in dem Maße ab, wie das Hydroxyd „altert“, getrocknet und erhitzt wird.

Man fälle mit Natronlauge eine Chromsulfatlösung und koche sie mit dem entstandenen Chromhydroxyd eine Zeit lang. Fügt man jetzt erst überschüssige Natronlauge zu, so gelingt es nur in den seltensten Fällen das Chromhydroxyd vollständig in Lösung zu bekommen, während eine Chromsulfatlösung, in der Kälte gefällt und sofort mit überschüssiger Natronlauge versetzt, fast augenblicklich eine klare Lösung gibt.

### 3. Die Phosphate.

Erwähnenswert ist schließlich noch, daß die Phosphate des Aluminiums und Chroms in neutraler und ammoniakalischer Lösung unlöslich sind. Beim Fällen einer Aluminium- und Chromlösung mit dem als Reagens aufstehenden Natriumphosphat,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , bei Gegenwart von Ammoniak fällt neutrales Phosphat,  $\text{AlPO}_4$  bzw.  $\text{CrPO}_4$ , z. B.:



Nur das Aluminiumphosphat löst sich in Natronlauge auf:



Man fälle eine Aluminiumlösung mit etwas Natriumphosphat und wässrigem Ammoniak und löse das entstandene Aluminiumphosphat mit kalter Natronlauge ohne weiteres in der Kälte auf.

#### 4. Die Chromsäure.

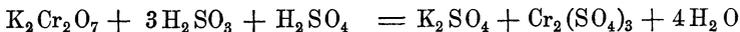
a) Das Chrom unterscheidet sich von dem Aluminium neben der bereits erwähnten grünen bis violetten Färbung seiner Verbindungen der dreiwertigen Oxydationsstufe vor allem dadurch, daß diese Oxydationsstufe sich in alkalischer Lösung leicht zu Verbindungen sechswertigen Chroms oxydieren läßt. Das Hydroxyd des sechswertigen Chroms ist eine ausgesprochene Säure der Formel  $H_2CrO_4$ , welche dieselbe Konstitution wie die Schwefelsäure,  $H_2SO_4$ , hat. Steht doch das Chrom in derselben Gruppe, und zwar in der sechsten, des periodischen Systems, wie der Schwefel. Die Oxydation muß deshalb in alkalischer Lösung erfolgen, weil die freie Chromsäure,  $H_2CrO_4$ , bzw. ihr Anhydrid,  $CrO_3$ , recht unbeständige Verbindungen sind und erst durch Salzbildung in den Chromaten, die analog den Sulfaten zusammengesetzt sind, beständig werden. Das Chrom ist in den Chromaten nicht mehr als Kation, sondern als negativ geladenes  $CrO_4^{--}$ -Ion, als Anion vorhanden:  $Na_2CrO_4 = 2Na^+ + CrO_4^{--}$ . Ähnlich wie die Schwefelsäure durch Anlagerung von Schwefeltrioxyd die sogenannte Pyroschwefelsäure,  $H_2S_2O_7$ , bildet, so bildet auch die Chromsäure durch Anlagerung von Chromtrioxyd die sogenannte Dichromsäure,  $H_2Cr_2O_7$ , die ebenfalls nicht frei, sondern nur in ihren Salzen beständig ist. Das bekannteste Salz ist das Kaliumdichromat,  $K_2Cr_2O_7$ . Die Oxydation des dreiwertigen Chroms oder der Chromverbindungen zu dem sechswertigen Chrom, wie es in den Chromaten vorhanden ist, kann bei Gegenwart von Alkali durch Chlor, Brom, Hypochlorit, Wasserstoffsperoxyd, Bleisuperoxyd u. dgl. Oxydationsmittel erfolgen, z. B.:  $2CrOONa + 6Br + 8NaOH = 2Na_2CrO_4 + 6NaBr + 4H_2O$  und  $2CrOONa + 3H_2O_2 + 2NaOH = 4H_2O + 2Na_2CrO_4$ . Durch Ansäuern der alkalischen Lösung, selbst mit einer schwachen Säure wie Essigsäure, schlägt die gelbe Farbe des Kaliumchromats in die gelbrote des Bichromats um:  $2K_2CrO_4 + 2CH_3COOH = K_2Cr_2O_7 + 2CH_3COOK + H_2O$ .

Man versetze in einem Reagensglas etwas Chromsulfatlösung mit Natronlauge bis zur Lösung des zuerst entstandenen Hydroxyds. Dann füge man zu der erwärmten Lösung etwas Bromwasser oder Wasserstoffsperoxyd, verkoche überschüssiges Oxydationsmittel und beobachte, wie die grüne Farbe der Lösung einer hellgelben Platz macht. Dann säure man die alkalische Lösung mit Essigsäure an, worauf die intensivere gelbrote Farbe des Kaliumdichromats zum Vorschein kommt.

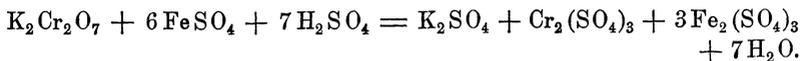
Auch auf trockenem Wege kann man die Chromverbindungen, und zwar durch Schmelzen mit Soda und Salpeter, in Chromate verwandeln. Statt Salpeter kann auch ein anderes sauerstoffabgebendes Salz verwendet werden. Man benutzt solch oxydierendes Schmelzen gern, um unlösliches Chromoxyd in eine lösliche Form, in Chromat zu verwandeln. Der Salpeter zerfällt in der Hitze bei Gegenwart von sauerstoffaufnehmenden Substanzen nach der Gleichung:  $2\text{KNO}_3 = \text{K}_2\text{O} + \text{N}_2 + 5\text{O}$ . Der Sauerstoff oxydiert dabei  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  zu  $2\text{CrO}_3$ , das mit  $\text{K}_2\text{O}$  sofort  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  bildet. Der natürliche Chromeisenstein, der Chromit,  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ , wird auf diese Weise aufgeschlossen.

Man erhitze in einem Porzellantiegel etwas gefälltes und getrocknetes Chromhydroxyd oder auch direkt festes Chromsulfat, vorher mit der dreifachen Menge eines Gemisches von 3 Tln. kalzinierter Soda und 1 Tl. Kalisalpeter gemischt, und schmelze vor dem Gebläse. Nach ruhigem Fluß der Schmelze läßt man abkühlen und nimmt die gelb gewordene Schmelze mit Wasser zu einer gelben Lösung auf. Man kann denselben Oxydationsprozeß auch mit ganz kleinen Chrom- und Salzmengen in der Öse eines Platindrahtes ausführen, indem man über dem Oxydationsraum einer Bunsenflamme schmilzt; die gewonnene Perle löst man in ganz wenig Wasser auf. Durch die nachfolgend beschriebenen, besonderen Reaktionen der Chromsäure kann man dann das gebildete Chromat noch besonders nachweisen.

b) Chromate können schwerer in alkalischer, leicht dagegen in saurer Lösung reduziert werden, z. B. durch Ferrosulfat, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, selbst durch Kochen mit Salzsäure. Besonders beliebt ist die Reduktion mit Alkohol, da außer den entstehenden Chromiionen in der Lösung nichts zurückbleibt. Der entstehende Aldehyd verflüchtigt sich leicht beim Erhitzen:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 8\text{HCl} = 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{KCl} + 2\text{CrCl}_3 + 3\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ . Bei der Reduktion mit anderen Reduktionsmitteln bleiben die aus diesen entstehenden Produkte in der Lösung, so z. B. bei Anwendung von schwefliger Säure die entstehende Schwefelsäure, bei Verwendung von Ferrosulfat das entstehende Ferrisulfat usw.:



und



Man versetze in Reagensgläsern eine Kaliumbichromatlösung einmal mit Salzsäure und Alkohol, ein zweites Mal mit verdünnter Schwefelsäure

und einer wässrigeren Lösung von schwefliger Säure. Man beobachte, daß die schweflige Säure ein stärkeres Reduktionsmittel ist als der Alkohol und daß dieser letztere erst in der Wärme reagiert. Man stelle den stechenden Geruch des sich verflüchtigen Aldehyds fest. Die schweflige Säure läßt bereits in der Kälte sofort den Umschlag der Lösung von Rotgelb in Grün eintreten.

c) Die Ähnlichkeit der Chromsäure mit der Schwefelsäure drückt sich besonders in der Löslichkeit ihrer Salze aus. Bei den alkalischen Erden wurde bereits erwähnt, daß die Chromate derselben eine ähnliche Löslichkeit besitzen wie die Sulfate. Infolgedessen ist Chlorbarium in essigsaurer Lösung durch Bildung von unlöslichem Bariumchromat,  $\text{BaCrO}_4$ , ein gutes Reagens auf Chromsäure. Noch deutlicher gefärbt bzw. schärfer in der Reaktion sind die Fällungen mit Silbernitrat und Bleiacetat in einer mit Essigsäure angesäuerten Chromsäurelösung. Mit Silbernitrat entsteht Silberchromat,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , mit Bleiacetat Bleichromat,  $\text{PbCrO}_4$ . Beide Salze sind ähnlich wie die Sulfate schwer löslich. Das Silbersalz ist charakteristisch braunrot, das Bleisalz intensiv gelb gefärbt:  $\text{K}_2\text{CrO}_4 + 2\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\text{KNO}_3$  und  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{K}_2\text{CrO}_4 = \text{PbCrO}_4 + 2\text{CH}_3\text{COOK}$ .

Man gebe in drei Reagensgläser etwas ganz verdünnte Kaliumchromat- oder -bichromatlösung, säure mit Essigsäure schwach an, fälle mit einem Tropfen Chlorbarium-, Silbernitrat- und Bleiacetatlösung und stelle fest, daß die Fällung mit Blei- und Silberlösung intensiver als die Fällung mit Chlorbarium ist.

d) Eine besondere Spezialreaktion auf Chromsäure beruht auf ihrer Überführung in Überchromsäure mit Wasserstoffsperoxyd in verdünnter schwefelsaurer Lösung. Letztere löst sich beim Schütteln mit Äther in diesem mit prachtvoll blauer Farbe und intensiver Färbung auf. Es entsteht eine Verbindung der Zusammensetzung  $\text{H}_3\text{CrO}_8$ , eine Überchromsäure, die sich nach einigem Stehen unter Entfärbung der Lösung wieder zersetzt.

In ein Reagensglas gebe man etwas verdünnte Schwefelsäure mit Wasserstoffsperoxyd und schichte Äther darauf. Dann füge man einen Tropfen einer ganz verdünnten Chromatlösung hinzu, schüttele sofort um und beobachte, wie stark der Äther blau gefärbt wird.

### Die Phosphorsalz- und Boraxperle.

Das im Laboratorium aufstehende Phosphorsalz ist ein saures Natriumammoniumorthophosphat:  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Beim Erhitzen gehen seine flüchtigen Bestandteile, Wasser und Ammoniak, unter

Schäumen und Aufblähen der Substanz fort und es bildet sich glasartig geschmolzenes Natriummetaphosphat,  $\text{NaPO}_3[\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 + \text{NaPO}_3]$ . Das gebildete Natriummetaphosphat löst leicht Metalloxyde auf unter Bildung von Orthophosphat und öfters charakteristischer Färbung der Schmelze. So wird z. B. Chromoxyd,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , aufgelöst unter Grünfärbung der Perle und Bildung von  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  und  $\text{CrPO}_4$  [ $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{NaPO}_3 = \text{Na}_3\text{PO}_4 + 2\text{CrPO}_4$ ]. Aluminiumsalze bzw. Aluminiumoxyd werden ähnlich aber ohne Färbung aufgelöst.

Man schmelze in der Öse eines Platindrahtes oder an einem Magnesiastäbchen etwas Phosphorsalz, bis sich eine ruhige Schmelze gebildet hat, befeuchte die abgekühlte Perle mit einer beliebigen Chromi- oder Chromatlösung und erhitze wieder in der Bunsenflamme zum Schmelzen. Man erhält in allen Fällen, gleichgültig ob im Oxydations- oder Reduktionsraume der Flamme erhitzt wird, eine chromgrüne Perle.

Zur Herstellung der äußerlich ähnlichen Boraxperle wird der Borax, Natriumtetraborat,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , benutzt. Beim Erhitzen entweicht unter Schäumen das Kristallwasser. Das zurückbleibende, wasserfreie Tetraborat löst infolge seines großen Borsäuregehaltes die Metalloxyde unter Bildung von Metaboraten auf, die ebenfalls eine glasartig erstarrende Schmelze bilden und öfters, je nach dem aufgelösten Metalloxyd, charakteristisch gefärbt sind. Der Borax zerfällt beim Glühen nach der Gleichung:  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 = 2\text{NaBO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ , worauf das Borsäureanhydrid,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , mit den Metalloxyden reagiert, z. B.:  $3\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 = 2\text{Cr}(\text{BO}_2)_3$ . Die Boraxperle wird durch Chrom im Reduktionsraume grün, im Oxydationsraume gelb gefärbt.

Das Chrom ist von den bisher betrachteten Metallen das erste, das die Phosphorsalz- und Boraxperle färbt. Eine Reihe von anderen Metallen, wie Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt, Kupfer usw., geben andere charakteristische Färbungen, die späterhin angeführt werden.

## Die Metalle der Schwefelammoniumgruppe: Eisen, Zink, Mangan, Kobalt und Nickel.

---

Die Metalle dieser Gruppe sind mit Ausnahme des Eisens typisch zweiwertig. Das Eisen tritt hauptsächlich dreiwertig auf und ähnelt in den dreiwertigen Verbindungen, den Ferriverbindungen, dem Aluminium und Chrom, während seine zweiwertige Stufe, die Ferrostufe, die verhältnismäßig unbeständig ist, Ähnlichkeiten mit dem Magnesium zeigt, wie Zink und Mangan. Alle Hydroxyde dieser Metalle sind sehr schwache Basen, die in Wasser recht unlöslich sind. Die Metalle dieser Gruppe stehen im periodischen System in verschiedenen Gruppen, Eisen, Kobalt und Nickel z. B. in der achten, Zink in der zweiten, Mangan in der siebenten Gruppe. Die Ähnlichkeit der Metalle der Schwefelammoniumgruppe rührt aber daher, daß die Metalle durchweg nicht in ihrer höchsten Oxydationsstufe, die ihre Stellung im periodischen System bedingt, bei analytischen Reaktionen auftreten. Die oben angegebenen Wertigkeiten sind vielmehr die häufigsten und entsprechen den stabilsten Verbindungen, so daß sämtliche Metalle dieser Gruppe in ihrer zweiwertigen Form sich in der zweiten Gruppe des periodischen Systems in der Nähe des Magnesiums und Zinks einreihen ließen.

Die Metalle der Schwefelammoniumgruppe unterscheiden sich von den Erden Aluminium und Chrom vor allem dadurch, daß sie in alkalischer bzw. ammoniakalischer Lösung beständige, unlösliche Sulfide von charakteristischer Farbe zu bilden imstande sind. Diese Sulfide sind im Gegensatz zu den Sulfiden der Erden in der Kälte nicht hydrolysierbar und ebenso sind die Carbonate bedeutend beständiger als bei den Erden. Ferner sind die Hydroxyde wohl durch Natronlauge als unlösliche, gallertige Niederschläge fällbar, jedoch nur teilweise und nur in reinen Lösungen durch Ammoniumhydroxyd. Mit Ausnahme des Eisens sind durch Ammoniumhydroxyd bei Gegenwart von Ammonsalzen die übrigen Metalle dieser Gruppe, also Zink-, Mangan-, Kobalt- und Nickelionen, infolge Bildung komplexer Ionen überhaupt nicht auszufallen. Folgende Tabelle zeigt übersichtlich das Verhalten der verschiedenen Lösungen gegen die genannten Fällungsmittel:

| Fällungs-<br>mittel                        | Fe <sup>••</sup>  | Fe <sup>•••</sup>                         | Zn <sup>••</sup>  | Mn <sup>••</sup>  | Co <sup>••</sup>  | Ni <sup>••</sup>  |
|--|---|---|---|---|---|---|
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S          | FeS<br>schwarz  | Fe <sub>2</sub> S <sub>3</sub><br>schwarz | ZnS<br>weiß   | MnS<br>rötlich,<br>an der<br>Luft sich<br>bräunend  | CoS<br>schwarz  | NiS<br>schwarz  |
| NaOH                                       | Fe(OH) <sub>2</sub><br>sich an der<br>Luft grün,<br>dann<br>braun<br>färbend                            | Fe(OH) <sub>3</sub><br>rost-<br>braun     | Zn(OH) <sub>2</sub><br>weiß,<br>im Überschuß<br>löslich                     | Mn(OH) <sub>2</sub><br>rötlich,<br>durch<br>Luft-<br>oxydation<br>Braun-<br>färbung                             | Co(OH) <sub>2</sub><br>blau,<br>durch Luft-<br>oxydation<br>Braunfärbung    | Ni(OH) <sub>2</sub><br>apfelgrün  |
| NH <sub>4</sub> OH                         | Fe(OH) <sub>2</sub><br>weiß,<br>rasch grün<br>und braun<br>werdend<br>an der<br>Luft                    | Fe(OH) <sub>3</sub><br>rost-<br>braun     | Zn(OH) <sub>2</sub><br>Fällung<br>unvollständig,<br>im Überschuß<br>löslich | Mn(OH) <sub>2</sub><br>Fällung<br>unvollst.,<br>durch<br>Luft-<br>oxydation<br>Braun-<br>färbung                | Co(OH) <sub>2</sub><br>Fällung<br>unvollständig,<br>im Überschuß<br>löslich | Ni(OH) <sub>2</sub><br>Fällung<br>unvollständig,<br>im Überschuß<br>löslich |
| NH <sub>4</sub> OH<br>+ NH <sub>4</sub> Cl | keine<br>Fällung,<br>durch<br>Luft-<br>oxydation<br>allmählich<br>Fällung<br>von<br>Fe(OH) <sub>3</sub> | Fe(OH) <sub>3</sub><br>rost-<br>braun     | keine Fällung,<br>Komplex-<br>bildung                                       | keine<br>Fällung,<br>durch<br>Luftoxy-<br>dation all-<br>mählich<br>braune<br>Fällung v.<br>Mn(OH) <sub>3</sub> | keine Fällung,<br>Komplex-<br>bildung                                       | keine Fällung,<br>Komplex-<br>bildung                                       |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>            | FeCO <sub>3</sub><br>weiß,<br>durch<br>Luft-<br>oxydation<br>Braun-<br>färbung                          | FeCO <sub>3</sub> OH<br>braun-<br>gelb    | Zn <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub><br>weiß                   | MnCO <sub>3</sub><br>hell-<br>rötlich,<br>Luft-<br>oxydation<br>gering  | Co <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub><br>rosa                   | Ni <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub><br>apfelgrün              |

### 1. Die Sulfide.

Die Sulfide entstehen durch Einwirkung von Schwefelammonium auf neutrale oder ammoniakalische Salzlösungen der Metalle dieser Gruppe, z. B.:  $MnCl_2 + (NH_4)_2S = MnS + 2NH_4Cl$ . Die erste Reihe obiger

Tabelle skizziert die Zusammensetzung und Eigenschaften derselben. Die Eisensulfide, sowie Kobalt- und Nickelsulfid sind tiefschwarz gefärbt, Zink- und Mangansulfid hell. Die Sulfide sind an der Luft beständig, mit Ausnahme des Mangansulfids, das sich unter Oxydation bräunt. Von den Sulfiden ist das Kobalt- und das Nickelsulfid in verdünnter Salzsäure so gut wie unlöslich, während die anderen Sulfide sich sehr leicht darin auflösen unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, z. B.:  $\text{ZnS} + 2 \text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$ . Dagegen lösen sich Nickel- und Kobaltsulfid in Königswasser auf, und zwar unter Bildung der Chloride des zweiwertigen Nickels und Kobalts,  $\text{NiCl}_2$  und  $\text{CoCl}_2$ . Ferner ist erwähnenswert, daß besonders das Nickelsulfid gern tiefbraun gefärbte, kolloidale Lösungen bildet, besonders wenn überschüssiges Ammoniak oder Schwefelammonium vorhanden ist. Beim Abfiltrieren von Nickelsulfid aus ammoniakalischer Suspension läuft infolgedessen ein tiefbraun gefärbtes Filtrat ab. Durch Kochen mit verdünnter Essigsäure kann das kolloidal gelöste Nickelsulfid wieder ausgefällt werden. Das Auftreten dieser kolloidalen Lösung ist gewöhnlich ein deutliches Anzeichen für die Gegenwart von Nickel.

Beim Auflösen der Sulfide des Eisens, Zinks und Mangans mit verdünnter Mineralsäure bleibt gewöhnlich eine opale milchige Trübung in der Flüssigkeit von feinem Schwefel. Derselbe rührt daher, daß das verwendete Ammoniumsulfid kein reines Monosulfid ist der Formel  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , sondern ein durch Luftoxydation daraus gebildetes Polysulfid  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  enthält. Der durch Hydrolyse aus  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  entstehende Schwefelwasserstoff wird nämlich durch Luftsauerstoff nach der Gleichung oxydiert:  $2 \text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{S}$  und der entstehende Schwefel von Schwefelammonium zu Polysulfid gebunden. Dasselbe zersetzt sich unter Abscheidung des überschüssigen Schwefels beim Fällen der Sulfide. Außerdem wirkt der beim Auflösen der Sulfide entstehende Schwefelwasserstoff auf Ferrieisen, falls solches vorhanden, unter Schwefelbildung reduzierend ein:  $2 \text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{S} = 2 \text{FeCl}_2 + 2 \text{HCl} + \text{S}$ .

Schließlich kann noch angeführt werden, daß von sämtlichen Sulfiden dieser Gruppe nur das Mangansulfid sich in Essigsäure auflöst. Die übrigen Sulfide sind darin unlöslich, so daß z. B. das Zink in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat mit Schwefelwasserstoff gefällt werden kann:  $\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{ZnS} + 2 \text{HCl}$  und  $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COONa} = \text{NaCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$ .

Man stelle sich in sechs Reagensgläsern die Fällungen der Sulfide dieser Gruppe her, indem man zu den betreffenden Salzlösungen zuerst Ammoniak und dann Schwefelammonium setzt. Man fügt deshalb zuerst Ammoniak zu, um bei der gewöhnlich sauren Reaktion der Salzlösungen keine Zersetzung des gelben Schwefelammoniums unter Schwefelabscheidung durch die vorhandenen Säuren zu veranlassen:  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x + 2\text{HCl} = 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{S} + x\text{S}$ . Man beobachte, wie die anfänglichen Hydroxydfällungen nach Zusatz von Schwefelammonium sich in die Sulfidfällungen umwandeln. Ferner sehe man sich genau die Farbe und Beschaffenheit der Sulfide an, achte besonders auf die leichte Oxydierbarkeit des Mangansulfids beim Schütteln seiner alkalischen Suspension mit Luft sowie auf die kolloidalen Eigenschaften des Nickelsulfids. Man versuche dann nach dem Abfiltrieren der Sulfide die einzelnen Niederschläge in verdünnter Salzsäure (1 Tl. konzentrierter Säure und 5 Tle. Wasser) unter Durchschütteln damit zu lösen und stelle fest, daß Nickel- und Kobaltsulfid darin unlöslich sind. Dann prüfe man die Löslichkeit in Essigsäure und stelle fest, daß nur Mangansulfid darin löslich ist. Die in Salzsäure unlöslichen Sulfide des Nickels und Kobalts dampfe man mit etwas Königswasser zur Lösung ein und beobachte, daß die Kobaltsalze heiß eine blaue und kalt eine rote, die Nickelsalze eine Grünfärbung der Lösung bedingen. Man gebe ungefähr gleiche Mengen gleich starker Nickellösung und Kobaltlösung kalt zusammen und beobachte, daß eine nahezu farblose Lösung entsteht, da Nickel- und Kobaltionen komplementäre Färbung in wässriger Lösung besitzen.

## 2. Die Hydroxyde.

Die Hydroxyde der Metalle der Schwefelammoniumgruppe sind verschieden charakteristisch gefärbt und entstehen leicht durch Versetzen der entsprechenden Metallsalzlösungen mit Alkalilauge. Während das Ferrohydroxyd,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , analog dem Zinkhydroxyd,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , eigentlich weiß gefärbt ist, sich aber rasch an der Luft durch Sauerstoffaufnahme erst grün und schließlich braun färbt, ist das Manganhydroxyd rötlich, das Eisenhydroxyd rostbraun, das Kobaltohydroxyd blau und das Nickelhydroxyd apfelgrün. Von den sechs Hydroxyden sind drei, und zwar das genannte Ferrohydroxyd, das Manganhydroxyd und das Kobaltohydroxyd an der Luft unbeständig, sie oxydieren sich sofort unter deutlicher Dunkelfärbung, und zwar am raschesten das Ferrohydroxyd. Es entstehen in allen drei Fällen die Hydroxyde des dreiwertigen Metalls, z. B.:  $4\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Co}(\text{OH})_3$ . Von den sechs angeführten Hydroxyden besitzt das Zinkhydroxyd deutlich amphoteren Charakter. Es löst sich als schwache Säure in überschüssiger Natronlauge auf unter Bildung von Natriumzinkat:  $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH} = \text{Zn}(\text{ONa})_2$

+ 2 H<sub>2</sub>O. In dieser Beziehung gleicht also das Zink dem Aluminium; es ist auch wie dieses durch eine ähnliche Reaktion auf trockenem Wege unter Bildung von sogenanntem Rinmanns Grün, einem Kobaltzinkat, ZnO.CoO, nachweisbar, durch Glühen einer Zinkverbindung mit verdünnter Kobaltnitratlösung auf der Kohle oder dergleichen.

Man fälle in sechs Reagensgläsern mit verdünnter Natronlauge die Hydroxyde und beobachte die rasche Oxydation des Ferrohydroxyds, die langsamere des Mangan- und Kobaltohydroxyds beim Schütteln der Reagensgläser mit Luft. Man achte auf die Farbe der Hydroxyde und auf die Farbveränderungen während der Oxydation durch Luft. Man gebe zu den Fällungen einen Überschuf von Natronlauge und stelle fest, daß bloß das Zinkhydroxyd sich auflöst. Dann erzeuge man eine neue Fällung von Zinkhydroxyd, filtriere dieselbe ab, löse sie in verdünnter Salpetersäure und gebe einen Tropfen verdünnter Kobaltnitratlösung zu derselben. Mit der so erhaltenen Lösung befeuchte man ein Stück Filtrierpapier, trokne und verbrenne es über einer Bunsenflamme und beobachte die Bildung von Rinmanns Grün.

Mit Ammoniumhydroxyd kann, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, nur das Hydroxyd des dreiwertigen Eisens, Fe(OH)<sub>3</sub>, vollkommen ausgefällt werden. Das Ferroion sowohl als die Zink-, Mangan- und Nickelionen sind, falls neutrales Salz in wässriger Lösung vorliegt, nur teilweise fällbar. Die gefällten Hydroxyde zeigen dieselben Eigenschaften wie die mit Natronlauge gefällten. Bei Anwendung eines Überschusses von Ammoniak lösen sich die Hydroxyde des Zinks, des Kobalts und des Nickels wieder vollkommen auf. Nur diejenigen des Ferroeisens und des Mangans bleiben auch mit mehr Ammoniak unlöslich, verändern sich aber durch Oxydation mit Luftsauerstoff unter Dunkelfärbung. Bei genügend langem Schütteln mit Luft fällt aus ammonikalischen Ferrolösungen schließlich alles Eisen als Ferrihydroxyd, Fe(OH)<sub>3</sub>, aus Manganlösungen das gesamte Mangan schließlich als Manganihydroxyd, Mn(OH)<sub>3</sub>, aus. In den mit überschüssigem Ammoniak versetzten Zink-, Kobalt- und Nickellösungen entstehen durch Addition von Ammoniak die komplexen Basen Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>, Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>, Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>, die wasserlöslich sind. Das Kobaltsalz oxydiert sich an der Luft unter Braunfärbung der Flüssigkeit zu dem entsprechenden Kobaltisalz mit dreiwertigem Kobalt, Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>3</sub>.

Sind die zu fällenden Lösungen des Ferro-, Zink-, Kobalt- und Nickel-salzes sauer, so daß bei der Zugabe von Ammoniak durch die Neutralisation der Säure Ammoniumsalze entstehen oder setzt man vor der Ammoniak-

zugabe Ammonsalze zu den genannten Lösungen, so entsteht mit Ammoniumhydroxyd überhaupt keine Fällung. In Ferrilösungen nur entsteht wie früher eine totale Fällung des Eisens als Ferrihydroxyd. In den übrigen Lösungen der zweiwertigen Ionen haben sich durch die Ammonsalze bereits Komplexsalze gebildet, oder es wird, wie bei der Ferrosalz- und der Mangansalzlösung, das Löslichkeitsprodukt der Hydroxyde nicht erreicht, weil die Hydroxylionenkonzentration des zugefügten Ammoniumhydroxyds durch das gelöste Ammonsalz zurückgedrängt wird. Nur beim Schütteln mit Luft oxydiert sich die ammoniakalische Lösung verhältnismäßig rasch und scheidet schließlich Ferrihydroxyd,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , und Manganhydroxyd,  $\text{Mn}(\text{OH})_3$ , ab. In den Zink-, Kobalt- und Nickellösungen dagegen hat sich jeweils eine Komplexverbindung ähnlich wie bei den Hydroxyden gebildet, z. B.  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_6\text{SO}_4$ ,  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ , deren entsprechenden Hydroxyde, wie erwähnt, in Wasser löslich sind. Man kann also, wie ohne weiteres ersichtlich, bei raschem Arbeiten unter möglichstem Luftausschluß durch Ammoniak bei Gegenwart von Ammonsalzen die Ferriionen von sämtlichen übrigen Ionen der Metalle der Schwefelammoniumgruppe durch Ausfällung als Ferrihydroxyd trennen.

Man versetze nacheinander wässrige Lösungen von Ferrosulfat, Ferrichlorid, Zinksulfat, Manganchlorür, Kobaltchlorür und Nickelchlorür mit wenig Ammoniak und schüttele jedes Reagensglas gut mit Luft durch, nachdem man die ursprüngliche Farbe der Niederschläge beobachtet hat. Man sieht ungefähr dasselbe Bild wie bei der Fällung mit Natronlauge und beobachtet, daß die Ferrolösung, die Manganlösung und die Kobaltlösung sich durch den Luftsauerstoff oxydieren und bräunen. Dann setze man zu allen sechs schwach ammoniakalischen Suspensionen Ammoniak im Überschuß und beobachte die Auflösung des gebildeten Zink-, Kobalt- und Nickelhydroxyds. Dann stelle man sich sechs weitere Proben von Lösungen genannter Ionen nebeneinander hin, versetze sie zuerst mit Chlorammonium, dann allmählich mit verdünntem Ammoniak. Man beobachte das Entstehen einer sofortigen Fällung nur bei der Ferrilösung. Die Ferrolösung läßt, falls sie frei war von Ferriionen, d. h. möglichst reines Ferrosulfat oder Ferroammonsulfat dazu verwendet wurde, zuerst so gut wie keinen Niederschlag entstehen. Erst durch Schütteln mit Luft entsteht hier sowohl als in der Mangansalzlösung eine dunkle Fällung.

### 3. Die Carbonate.

Die Metalle der Schwefelammoniumgruppe liefern mit Alkalicarbonat, z. B. mit Sodalösung, versetzt sämtlich neutrale oder basische Carbonate.

Die letzte Reihe der vorstehenden Tabelle gibt die entstehenden Verbindungen an. Danach liefern Ferro- und Manganlösungen neutrales Carbonat,  $\text{FeCO}_3$  und  $\text{MnCO}_3$ , beides von heller Farbe. Nur oxydiert sich das Ferrocyanat in der alkalischen Lösung mit Luft rasch zu basischem Ferricyanat. Das Mangancyanat ist dagegen in der alkalischen Lösung ziemlich beständig. Die übrigen Metallionen dieser Gruppe, die Ferri-, Zink-, Kobalt- und Nickelionen, liefern mit Sodalösung basische Carbonate,  $\text{FeCO}_3\text{OH}$ ,  $\text{Zn}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ . Die Fällungen zeigen sämtlich die charakteristischen Farben der gefällten Ionen, wie sie auch bei den Hydroxyden auftraten.

Man fälle wieder in der früheren Weise nacheinander die Lösungen der sechs Metallionen dieser Gruppe durch Sodalösung. Man beobachte wieder die rasche Oxydation der Ferrofällung durch Luft, sowie die braungelbe Farbe des Ferricyanates, das weiße Zinkcarbonat, das ganz schwach rötlich gefärbte Mangancyanat, das rosa gefärbte basische Kobaltcyanat und das apfelgrüne basische Nickelcyanat.

### Sonderreaktionen der Metalle der Schwefelammoniumgruppe.

Durch die nachfolgend beschriebenen Sonderreaktionen können die Metalle der Schwefelammoniumgruppe entweder voneinander getrennt oder, was häufiger ist, nach erfolgter Trennung identifiziert werden oder auch zum Teil ohne Trennung in derselben Lösung nachgewiesen und erkannt werden.

**1. Ferroionen.** Der Nachweis von Ferroionen wird im Gang einer Analyse selten verlangt, da die Ferrosalze sich außerordentlich leicht an der Luft, wie schon mehrfach erwähnt, oxydieren. Am raschesten geschieht diese Oxydation in alkalischer Lösung z. B. durch Luftsauerstoff, während neutrale und saure Lösungen an der Luft haltbarer sind.

Eine ferrisalzfremde Lösung von Ferrochlorid kann man für die folgenden Reaktionen erhalten, wenn man Eisennägel zunächst durch zwei Minuten langes Erwärmen mit Salzsäure von Rost befreit, die Ferrichloridlösung abgießt und die Nägel von neuem mit Salzsäure digeriert. Die entstehende Ferrolösung soll nur schnell abgegossen, zur Vermeidung von Oxydation durch Luft nicht filtriert werden.

In trockenem Zustande sind die Ferrosalze nur langsam durch Sauerstoff oxydierbar, so daß Ferrosulfat (Eisenvitriol),  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , erst nach längerem Stehen an der Luft braune Flecken durch stattgehabte Oxy-

dation zeigt. Durch Doppelsalzbildung, z. B. mit Ammoniumsulfat in dem sogenannten Mohrschen Salz,  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ist die Beständigkeit gegen Luftsauerstoff recht groß.

In den meisten Fällen oxydiert man etwa vorhandenes Ferroeisen durch ein Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, zu Ferrieisen und weist das Eisen dann als dieses nach. Die Oxydation zu Ferrisalz geht mit Salpetersäure in verdünnter saurer Lösung nach einigem Kochen glatt von statten. Rascher oxydieren natürlich Wasserstoffsperoxyd, Chlorwasser u. dgl.:  $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O} = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Die Salpetersäure zerfällt, wenn sie oxydierend wirkt, nach dem Schema  $2\text{HNO}_3 = 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O} + 3\text{O}$ . Der entstehende Sauerstoff wird für die obige Reaktion dann verwendet.

Ferroionen kann man am besten mit Ferricyankalium,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , nachweisen, das nach folgender Gleichung damit das sogenannte Turnbulls Blau liefert:  $2\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 3\text{FeSO}_4 = 3\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ . Es entsteht danach das Ferrosalz der Ferricyanwasserstoffsäure,  $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , die aufzufassen ist als eine Komplexverbindung aus  $3\text{HCN} + \text{Fe}(\text{CN})_3$ , Blausäure und Ferricyanid. Nebenher allerdings läuft noch eine andere Reaktion, nämlich die Oxydation des Ferrosulfats durch Ferricyankalium, so daß Ferrisulfat und Ferrocyanium entstehen, die dann zusammen reagieren, wie es bei den Reaktionen auf Ferriionen beschrieben ist.

Man versetze eine Lösung von Ferrosulfat oder noch besser Ferroammoniumsulfat, die man stark verdünnt hat, mit etwas Ferricyankalium und überzeuge sich, wie intensiv die entstehende Fällung ist. Dann oxydiere man etwas verdünnte Ferrosulfatlösung mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure, indem man damit kocht und setze zu der erkalteten Lösung wieder einige Tropfen Ferricyankaliumlösung. Bei vollkommen eingetretener Oxydation entsteht jetzt keine Fällung mehr, sondern nur eine schwache Dunkelfärbung der Lösung.

**2. Ferriionen.** Die Gegenwart von Eisen in einer Analysensubstanz wird gewöhnlich durch den Nachweis von Ferriionen festgestellt. Schon durch die braune Färbung des leicht zu fällenden Hydroxyds lassen sich nicht zu kleine Mengen von Ferriionen ohne weiteres feststellen, doch kann die braune Fällung durch die Gegenwart von sich bräunendem Manganhydroxyd verdeckt werden. Sehr scharf kann man Ferriionen in schwach saurer Lösung nachweisen durch die Bildung von Berliner Blau und von Ferrirhodanid.

a) Ferrillösungen liefern mit einer wässrigen Lösung von Ferrocyankalium,  $K_4Fe(CN)_6$ , eine ganz intensive Färbung bzw. Fällung von Berliner Blau:  $3K_4Fe(CN)_6 + 4FeCl_3 = 12KCl + Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ . In verdünnten Lösungen bleibt der Niederschlag kolloidal gelöst. Das Ferrocyankalium ist das Salz der komplexen Ferrocyanwasserstoffsäure,  $H_4Fe(CN)_6$ , die durch Zusammentritt von  $4HCN + Fe(CN)_2$ , Blausäure und Ferrocyanid, entsteht. Das Berliner Blau ist demnach das Ferrisalz dieser Ferrocyanwasserstoffsäure.

b) Sehr empfindlich ist auch die Reaktion von Rhodankalium oder Rhodanammonium auf Ferriionen unter Bildung von blutrotem Ferrirhodanid:  $FeCl_3 + 3KCNS = Fe(CNS)_3 + 3KCl$ . Um eine deutliche Färbung zu bekommen, verwende man einen Überschuß von Rhodanlösung. Beim Schütteln mit Äther geht das Ferrirhodanid unter violetter Färbung des Äthers in denselben. Bei Gegenwart von Phosphorsäure oder organischen Säuren tritt die Reaktion schlecht oder gar nicht ein. Auch die Gegenwart von salpetriger Säure stört die Schärfe derselben.

Man säure eine Ferrichloridlösung mit Salzsäure an, verdünne stark, gebe zu einem Teil Ferrocyankalium und zum anderen überschüssiges Rhodankalium und beobachte die Schärfe der Reaktionen. Man schüttele das gebildete Ferrirhodanid mit 8 ccm Äther aus. Dann versetze man eine Ferrichloridlösung mit Natriumphosphat und stelle fest, daß die Farbreaktion mit Rhodankalium je nach der Menge Phosphorsäure entweder schwach ist oder ganz ausbleibt.

c) Erwähnenswert ist schließlich noch, daß eine Ferrillösung beim Kochen mit Natriumacetat unter Bildung von basischem Eisenacetat gefällt wird, ähnlich wie das bei Aluminiumlösungen beschrieben wurde. In der Kälte bildet sich zunächst aus dem Ferrisalz und Natriumacetat dunkelrot gefärbtes Ferriacetat, das in der Hitze hydrolysiert wird:  $FeCl_3 + 3CH_3CO_2Na = 3NaCl + Fe(CH_3CO_2)_3$  und  $Fe(CH_3CO_2)_3 + H_2O = Fe(CH_3CO_2)_2OH + CH_3COOH$ .

Eine neutrale Lösung von Ferrichlorid versetze man mit Natriumacetat und koche die rote Lösung, so daß Trübung derselben und Geruch nach Essigsäure feststellbar ist.

**3. Zinkionen.** a) Man weist Zinkionen meistens dadurch nach, daß man in essigsaurer Lösung dieselben durch Einleiten von Schwefelwasserstoff fällt:  $Zn(CH_3COO)_2 + H_2S = ZnS + 2CH_3COOH$ . Das entstehende weiße Zinksulfid ist gewöhnlich recht gallertig, kann aber

durch Kochen mit Ammonsalz besser filtrierbar gemacht werden. Man löst das ausgefallene Sulfid in verdünnter Salpetersäure und weist, wie oben bereits beschrieben, dann das Zink als Rinmanns Grün nach. Ferner kann man das Zinksulfid in verdünnter Salzsäure auflösen und mit Ferrocyankalium weißes Ferrocyanzink fällen:  $2 \text{ZnCl}_2 + \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 = \text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + 4 \text{KCl}$ .

Man leite in eine wässrige Zinksulfatlösung, die reichlich mit Natriumacetat versetzt ist, kurz Schwefelwasserstoff ein und koche dann die Lösung mit Ammonchlorid. Das entstandene Zinksulfid filtriere man, löse etwas in Salzsäure und fälle das weiße Ferrocyanzink.

b) Ferner ist erwähnenswert, daß Zinkverbindungen, mit Alkali-carbonat gemischt, auf der Kohle geglüht, einen in der Hitze gelben, in der Kälte weißen Beschlag von Zinkoxyd geben. Zinksulfat z. B. setzt sich zunächst mit Natriumcarbonat um zu Zinkcarbonat, das in der Hitze in Zinkoxyd und Kohlensäure zerfällt. Das Zinkoxyd wird auf der Kohle dann zu metallischem Zink reduziert, das sich leicht verflüchtigt, an der Luft aber wieder zu Zinkoxyd oxydiert wird. Das in der Kälte weiße Zinkoxyd wird beim Erhitzen gelb:  $\text{ZnSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{ZnCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{ZnCO}_3 = \text{ZnO} + \text{CO}_2$ ;  $\text{ZnO} + \text{C} = \text{CO} + \text{Zn}$ .

Auf einem Stück Holzkohle erhitze man ein inniges Gemisch von Zinksulfat mit 3 Tln. kalzinierter Soda oder Pottasche, das man sich in einer Reibschale hergestellt hat und beobachte den um die Erhitzungsstelle auftretenden Beschlag.

**4. Mangan.** a) Mangan kann gut in Gegenwart anderer Metallionen dadurch nachgewiesen werden, daß man es mit Bleisuperoxyd in konzentrierter Salpetersäure zu Übermangansäure,  $\text{HMnO}_4$ , oxydiert, die, wie ihr Salz, das Kaliumpermanganat, intensiv violett gefärbt ist:  $2 \text{MnSO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{O} = 2 \text{HMnO}_4 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4$ , und  $\text{PbO}_2 + 2 \text{HNO}_3 = \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ . Die Reaktion gerät am besten, wenn die Lösung nur Sulfate und Nitrate enthält. Bei Gegenwart von Chloriden versagt die Reaktion. Man dampft deshalb eine zu prüfende Lösung, falls Chloride vorliegen, am besten mit konzentrierter Salpetersäure ein.

Man gebe einen Tropfen einer Mangansulfatlösung mit etwas konzentrierter Salpetersäure und Bleisuperoxyd in ein Reagenzglas, erwärme kurze Zeit und lasse das überschüssige Bleisuperoxyd sich absetzen. Die überstehende Lösung ist violett gefärbt. Man kann die Färbung deutlicher beobachten, wenn man die Lösung verdünnt und filtriert. Ferner gebe man in ein anderes

Reagensglas einen Tropfen Mangansulfat, einige Kubikzentimeter Chlorkaliumlösung, wieder konzentrierte Salpetersäure und Bleisuperoxyd und stelle fest, daß jetzt die Farbreaktion beim Erwärmen ausbleibt.

b) Schon bei der Vorprüfung, d. h. in der ursprünglichen Analysesubstanz, leicht aber besonders in der Fällung der Schwefelammoniumgruppe mit Ammoniak und Schwefelammonium, läßt sich das Mangan durch oxydierendes Schmelzen derselben mit Ätzalkali oder Alkalicarbonat und Salpeter oder Kaliumchlorat nachweisen. Durch Bildung von Alkalimanganat entsteht eine grüne Schmelze:  $\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2 = \text{Na}_2\text{MnO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Der zu dieser Reaktion nötige Sauerstoff wird durch Zerfall des Kaliumnitrats oder -chlorats geliefert. Die Mangansäure ist nur in ihren Salzen mit starken Basen, am besten in stark alkalischer Lösung, beständig. Setzt man durch Zugabe von Säure die Mangansäure in Freiheit, so zerfällt sie sofort in die beiden Seitenstufen, die violette Übermangansäure und unlösliche, braune, manganige Säure:  $3 \text{H}_2\text{MnO}_4 = 2 \text{HMnO} + \text{H}_2\text{MnO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Die Farbe obiger Schmelze schlägt deshalb bei geringen Mengen Mangan schon beim Lösen mit Wasser unter dem Einfluß der atmosphärischen Kohlensäure, bei größerer Menge Mangansäure beim Zusatz einiger Tropfen Säure, in Rötlich oder Rot um.

Man schmelze in einem kleinen Porzellantiegel eine Mischung von 3 Th. kalzinierter Soda und 1 Th. Salpeter mit einem Körnchen festen Mangansulfats und beobachte die grüne Schmelze, deren Farbe beim Behandeln nach dem Erkalten mit Essigsäure in Violetrot umschlägt.

**5. Kobalt.** Auf Kobalt gibt es eine Anzahl typischer Reaktionen, welche dasselbe leicht erkennen lassen.

a) Beim Versetzen einer konzentrierten Ammoniumrhodanatlösung oder von Ammonrhodanat in Substanz mit einer Kobaltlösung entsteht eine intensiv blaue Farbe, von der Bildung von Kobaltammoniumrhodanid,  $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{CNS})_2$ , herrührend. Mit Amylalkohol und Äther 1:10 ist die blaue Verbindung aus der wässrigen Lösung ausschüttelbar, ähnlich wie das bei Eisenrhodanid der Fall ist. Dagegen verschwindet die blaue Färbung beim Verdünnen der wässrigen Lösung infolge Zerfalls obigen Komplexsalzes in seine Komponenten,  $\text{Co}(\text{CNS})_2$  und  $(\text{NH}_4)\text{CNS}$ . Die Gegenwart von Eisen stört naturgemäß durch die Bildung von Ferrirhodanid die Reaktion. Man kann aber durch Zugabe von Weinsäure und Ammoniumacetat oder durch vorsichtiges

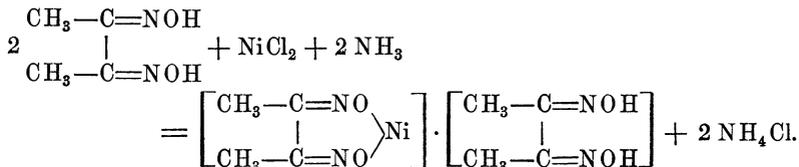
Ausfällen des Ferriions mit einigen Tropfen Sodalösung die Bildung von Ferrirhodanid verhindern. Es erscheint dann der Äther rein blau gefärbt:  $\text{NH}_4(\text{CNS}) + \text{CoCl}_2 = (\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{CNS})_4 + 2 \text{NH}_4\text{Cl}$ .

Man stelle sich eine ganz konzentrierte Ammoniumrhodanatlösung her, da die Reaktion um so schärfer ist, je konzentrierter man die Ammoniumrhodanatlösung anwendet. Zu dieser Lösung setze man einen Tropfen einer verdünnten Kobaltnitratlösung, schüttele mit einem Amylalkoholäthergemisch aus und beobachte die intensiv blaue Färbung der ätherischen Schicht. Dann setze man einen Tropfen Ferrichlorid hinzu und beobachte die Verdeckung der zuerst gebildeten blauen Farbe. Man füge einige Tropfen konzentrierte Weinsäurelösung und Ammonacetatlösung zu oder vorsichtig einige Tropfen Soda, bis das Eisen vollkommen ausgefällt ist. Die rein blaue Farbe des Äthers kehrt dann wieder.

b) Eine weitere empfindliche Reaktion auf Kobaltionen ist die Bildung des komplexen Kaliumkobaltnitrits,  $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ , das bereits bei den Kaliumfällungen erwähnt wurde. Zum Nachweis von Kobalt stellt man sich aus festem Kaliumnitrit eine möglichst konzentrierte Lösung her und prüft damit in essigsaurer Lösung auf Kobalt.

Man gebe in ein Reagensglas einen Tropfen Kobaltlösung, dazu eine konzentrierte Lösung von Kaliumnitrit und säure mit Essigsäure an. Nach kurzem Stehen fällt in fein kristallinischer Form das gelbe Kaliumkobaltnitrit aus.

**6. Nickel.** a) Das Nickel ist leicht zu erkennen, besonders wenn keine oder geringe Mengen Kobaltionen zugegen sind, nach einer Reaktion, die von Tschugaeff angegeben worden ist. Dimethylglyoxim in 1proz. alkoholischer Lösung fällt eine neutrale, besser aber eine schwach ammoniakalische Nickellösung unter Bildung eines voluminösen, rosenroten Nickelsalzes des Dimethylglyoxims:



Bei Gegenwart von Kobaltionen wird die Reaktion, in dieser einfachen Weise angestellt, durch die Bildung von braungefärbten Verbindungen des Kobalts mit dem Dimethylglyoxim ungenau. Man kann aber durch Schütteln der stark ammoniakalischen Lösung mit Luft,

besser durch Kochen mit Wasserstoffsperoxyd, die Kobaltionen vollständig in komplexe Kobaltverbindungen überführen, die mit Dimethylglyoxim infolge geringer Kobaltionenbildung nicht reagieren.

Man fälle zunächst eine ganz verdünnte Nickellösung, die schwach mit Ammoniak alkalisch gemacht ist, mit einigen Tropfen Dimethylglyoximlösung und beobachte, wie scharf die Fällung auf Nickel ist. Dann versetze man eine Lösung von 1 Tropfen Nickelsalz und 1 Tropfen Kobaltsalz in etwa 5 ccm Wasser mit wenig Ammoniak und Dimethylglyoximlösung. Man beobachte die eintretende Dunkelfärbung, die an Stelle der vorigen Fällung entsteht. Dann versetze man eine gleiche Lösung von Nickel- und Kobaltionen mit konzentriertem Ammoniak, schüttle ordentlich durch oder koche mit etwas Wasserstoffsperoxyd. Beim nunmehrigen Versetzen der mit Wasser verdünnten Lösung mit wenig Dimethylglyoxim entsteht wieder die rosenrote Färbung auf Nickel.

b) Nickelionen lassen sich ferner durch ihre leichte Oxydation zu schwarzem Nickelhydroxyd,  $\text{Ni}(\text{OH})_3$ , in schwach cyankalischer Lösung nachweisen. Versetzt man eine Nickelsalzlösung mit Cyankalium, so entsteht zuerst Nickelcyanür,  $\text{Ni}(\text{CN})_2$ , das sich in Cyankalium auflöst unter Komplexsalzbildung,  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ .  $[\text{NiSO}_4 + 2\text{KCN} = \text{Ni}(\text{CN})_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 \text{ und } \text{Ni}(\text{CN})_2 + 2\text{KCN} \rightleftharpoons \text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ . In schwach cyankalischer, stark alkalischer Lösung ist das komplexe Salz durch Chlor- oder Bromwasser vollkommen zu schwarzem Nickelhydroxyd zersetzbar:  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 = \text{Ni}(\text{CN})_2 + 2\text{KCN}$  und  $2\text{Ni}(\text{CN})_2 + \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Ni}(\text{OH})_3 + 4\text{HCN} + 2\text{HBr}$ . Die entstandene Blausäure und Bromwasserstoffsäure neutralisieren sich mit der vorhandenen überschüssigen Lauge.

Man versetze in einem Reagensglas eine verdünnte Nickelsulfatlösung tropfenweise mit einer verdünnten Cyankaliumlösung, bis der zuerst entstandene Niederschlag von Nickelcyanür sich gerade aufgelöst hat. Dann füge man starke Natronlauge hinzu und überschichte vorsichtig mit Bromwasser. Man beobachte, wie zuerst an der Berührungsfläche mit der alkalischen Nickellösung ein schwarzer Ring sich bildet, der mit der Zeit immer kräftiger wird. Bleibt die Reaktion aus oder ist sie schwach, so ist zuviel Cyankalium angewandt.

### Die Phosphorsalz- und Boraxperle der Metalle der Schwefelammoniumgruppe.

Mit Ausnahme des Zinks färben die Metalle der Schwefelammoniumgruppe in charakteristischer Weise die Phosphorsalz- und Boraxperle, und zwar sowohl in der Reduktions- als in der Oxydationsflamme.

Folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Perlfärbungen, die für die Phosphorsalz- und Boraxperle jeweils fast gleichartig sind.

| Färbendes Metall | Phosphorsalzperle |                   |
|------------------|-------------------|-------------------|
|                  | a) Reduktionsraum | b) Oxydationsraum |
| Eisen . . . . .  | grünlich          | gelblichrot       |
| Mangan . . . . . | farblos           | amethystrot       |
| Kobalt . . . . . | intensiv blau     | intensiv blau     |
| Nickel . . . . . | rötlich bis grau  | rötlich           |

Am intensivsten ist die blaue Färbung der Phosphorsalz- und der Boraxperle mit Kobaltsalzen, so daß gerade zum Nachweis von Kobalt die Perle wie bei keinem anderen Metall als ausgesprochene Sonderreaktion gelten kann.

## Die Reaktionen der Phosphorsäure und Oxalsäure.

### 1. Die Phosphorsäure, $H_3PO_4$ .

Die Phosphorsäure bildet als dreibasische Säure Mono-, Di- und Triphosphate. Von den Alkaliphosphaten ist das übliche Reagens, das Dinatriumphosphat,  $Na_2HPO_4$ , das bekannteste. Nur die Alkaliphosphate sind in Wasser, das Kaliumphosphat auch in Alkohol löslich, alle Phosphate der übrigen Metalle sind in Wasser unlöslich. Sie lösen sich aber infolge der schwach sauren Eigenschaften der Phosphorsäure in Mineralsäuren, die Phosphate der alkalischen Erden und des Magnesiums auch in Essigsäure.

Der Nachweis der Phosphorsäure geschieht in den meisten Fällen nicht wie bei den anderen Säuren unter Anwendung des Alkalisalzes. Während nämlich die Metallsalze der übrigen Säuren beim Kochen mit Soda sich leicht unter Bildung der Natriumsalze umsetzen und dadurch in Lösung gehen, ist die Phosphorsäure von Phosphaten durch Kochen mit Soda oft nur unvollkommen als Natriumsalze in Lösung zu bringen. Man weist deshalb die Phosphorsäure entweder in dem Niederschlag der Erden

oder der Schwefelammoniumgruppe nach. Hat man sich nämlich eine Lösung der Analysensubstanz unter Anwendung von Salzsäure oder Salpetersäure hergestellt und neutralisiert dann, wie es der Trennungsgang nach Tabelle III angibt, mit Ammoniak, so fallen die Phosphate der Erden sowie die Phosphate der Metalle der Schwefelammoniumgruppe, der Erdalkalien und des Magnesiums aus, da dieselben in Wasser unlöslich sind. Diesen entstandenen Niederschlag untersucht man dann nach einer der folgenden Methoden auf Phosphorsäure. Entsteht durch Ammoniak oder Schwefelammonium kein Niederschlag, so kann die Lösung direkt auf Phosphorsäure geprüft werden, falls sie nicht zu viel Salzsäure enthält. In letzterem Falle dampft man zweckmäßig zuerst mit Salpetersäure ein.

a) Der gebräuchlichste Nachweis der Phosphorsäure ist derjenige mit Ammoniummolybdat,  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ , in stark salpetersaurer Lösung. Beim Erhitzen einer salpetersauren Phosphorsäurelösung damit entsteht zunächst Ammonphosphat,  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ , nach der Gleichung:  $3(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 = 2(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 + 3\text{MoO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Das Molybdänsäureanhydrid,  $\text{MoO}_3$ , lagert sich dann unter Bildung einer sehr unlöslichen, charakteristisch gelb gefärbten Additionsverbindung an das Ammoniumphosphat an und bildet so  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot (\text{MoO}_3)_{12}$ , ein Ammoniumphosphormolybdat. Ein Salzsäuregehalt der Lösung beeinträchtigt die Reaktion. Das Ammoniumphosphormolybdat löst sich in Alkalilauge und Ammoniumhydroxyd auf. In letzterer Lösung kann die Phosphorsäure wieder nach c) abgeschieden werden.

Man versetze in einem Reagensglase etwas Bariumchloridlösung mit einigen Tropfen Natriumphosphat und etwas Ammoniak und stelle die Bildung von unlöslichem Bariumphosphat fest. Sodann lasse man den Niederschlag etwas absitzen, dekantiere von der überstehenden Flüssigkeit und löse den Niederschlag in Salpetersäure, füge etwa 5 ccm konzentrierte Salpetersäure zu und dann eine wässrige, gesättigte Lösung von Ammoniummolybdat. Beim Erwärmen färbt sich die Lösung gelb und man beobachtet die kristallinische Ausscheidung des gelben Phosphorammoniummolybdats. Man füge stets so viel Salpetersäure zu, daß sich keine weiße oder gelbliche gallertige Molybdänsäure beim Erwärmen ausscheidet.

b) Unlösliche Phosphate können durch Erhitzen mit Zinnfolie und Salpetersäure in Metallnitrate und Stanniphosphat übergeführt und dadurch die Phosphorsäure entweder abgeschieden oder auch nach erfolgter Zersetzung des Stanniphosphats durch Schwefel-

wasserstoff noch besonders nachgewiesen werden. Metallisches Zinn wird von Salpetersäure zunächst beim Erwärmen zu weißer Metazinnsäure oxydiert:  $3 \text{Sn} + 4 \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 3 \text{H}_2\text{SnO}_3 + 4 \text{NO}$ . Die amphotere Zinnsäure bildet als Base, Zinnhydroxyd,  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ , mit Phosphorsäure Stanniphosphat,  $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_4$ , das mit der überschüssig vorhandenen Zinnsäure zusammen weiß ausfällt. Der Niederschlag kann nach dem Verdünnen der sauren Lösung abfiltriert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt werden unter Bildung von Stannisulfid:  $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_4 + 6 \text{H}_2\text{S} = 3 \text{SnS}_2 + 4 \text{H}_3\text{PO}_4$ . Von dem Zinnsulfid kann abfiltriert und die Phosphorsäure nun in der Lösung auch nach den folgenden Reaktionen nachgewiesen werden.

c) Lösungen von Alkaliphosphaten oder Lösungen von freier Phosphorsäure, die mit Ammoniak neutralisiert sind, können durch Magnesiumsalze unter Zugabe von Chlorammonium und Ammoniak als Magnesiumammoniumphosphat gefällt und die Phosphorsäure dadurch festgestellt werden. Die Reaktion wurde bereits bei dem Magnesium besprochen, wobei umgekehrt Alkaliphosphat in ammoniakalischer Lösung als Reagens auf Magnesium diente:  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 + \text{MgSO}_4 = \text{MgNH}_4\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

d) Schließlich kann in einer neutralen Alkaliphosphatlösung die Phosphorsäure noch nachgewiesen werden durch Silbernitrat unter Bildung von gelbem Silberphosphat,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , löslich in Ammoniak und Salpetersäure:  $2 \text{Na}_2\text{HPO}_4 + 3 \text{AgNO}_3 = \text{Ag}_3\text{PO}_4 + 3 \text{NaNO}_3 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$ .

Man versetze eine Aluminiumchloridlösung mit Natriumphosphat und wässrigem Ammoniak, dekantiere den entstandenen Niederschlag von Aluminiumphosphat einige Male, filtriere ab und gebe ihn in einer Schale mit etwas Zinnfolie und konzentrierter Salpetersäure zusammen. Nach einigem Erhitzen verdünne man mit Wasser und filtriere, wasche den Niederschlag etwas aus, suspendiere ihn in Wasser und leite in einem Kölbchen langsam einige Zeit Schwefelwasserstoff durch die Suspension. Nachdem der ganze Niederschlag in gelbes Zinnsulfid verwandelt ist, filtriere man wieder und verwende nunmehr die Lösung zum Nachweis von Phosphorsäure. Einen Teil derselben versetze man mit Ammoniak im Überschuß und mit Magnesiumsulfatlösung und erzeuge durch schwaches Erwärmen und Abkühlenlassen das von den Reaktionen des Magnesiums her bekannte Magnesiumammoniumphosphat. Einen anderen Teil der erhaltenen Phosphorsäurelösung versetze man nach gründlichem Verkochen des Schwefelwasserstoffs mit Silbernitrat und überschichte vorsichtig mit verdünnter Ammoniaklösung. In der neutralen Zone der aufeinander geschichteten Flüssigkeiten bildet sich dann gelbes Silberphosphat.

## 2. Oxalsäure, $C_2O_4H_2$ .

Die Oxalsäure,  $\begin{matrix} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{matrix}$ , ist eine zweibasische Säure, eine sogenannte

Dicarbonensäure. Von ihren Salzen, den Oxalaten, sind nur die Alkalisalze in Wasser löslich. Die Oxalate der übrigen Metalle besitzen alle eine ähnliche Unlöslichkeit wie die Phosphate, lösen sich aber leichter wie diese, infolge der schwächer sauren Eigenschaften der Oxalsäure, in Mineralsäuren, zum großen Teil auch bereits in Essigsäure auf. Nur das Calciumoxalat ist, wie bereits von den Reaktionen der alkalischen Erden her bekannt ist, infolge seiner großen Unlöslichkeit, auch in Essigsäure unlöslich. Man benutzt deshalb eine Calciumchloridlösung als Reagens auf Oxalsäure.

a) Zum Unterschied von den Phosphaten setzen sich die unlöslichen Oxalate beim Kochen mit Sodalösung leicht unter Bildung von löslichem Natriumoxalat um. Man kann sich deshalb stets durch Kochen einer auf Oxalsäure zu prüfenden Substanz mit Soda eine Alkalioxalatlösung herstellen, die, mit Essigsäure neutralisiert, nach dem Verkochen der Kohlensäure mit Calciumchlorid gefällt werden kann unter Bildung von Calciumoxalat:  $Na_2C_2O_4 + CaCl_2 = CaC_2O_4 + 2NaCl$ . Das gebildete Calciumoxalat kann als solches nach den folgenden Reaktionen noch identifiziert werden.

b) Die Oxalate verhalten sich, trocken im Glühröhrchen oder mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, charakteristisch. Sie zerfallen in der Hitze nach der Gleichung:  $CaC_2O_4 = CaO + CO_2 + CO$ . Es findet also beim Erhitzen für sich oder mit konzentrierter Schwefelsäure eine Entwicklung von brennbarem Kohlenoxyd sowohl als von Kohlendioxyd statt, welches letzteres nachgewiesen werden kann durch die Bildung einer in Säure löslichen Haut von Bariumcarbonat, wenn man in das sich entwickelnde Gas einen mit Barytlösung befeuchteten Glasstab hält. Zum Unterschied von den Carbonaten, die meistens bereits mit verdünnter Mineralsäure und in der Kälte stürmisch ihre Kohlensäure entwickeln, zerfallen die Oxalate erst beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure unter Kohlendioxydbildung. Zum Unterschied von anderen organischen Säuren, wie Weinsäure und Zitronensäure, zersetzt sich die Oxalsäure bzw. ihre Salze mit konzen-

trierter Schwefelsäure ohne Kohleabscheidung. Nur beim Glühen der trockenen Oxalate entsteht eine geringe Kohlebildung durch Zersetzung des gebildeten Kohlenoxyds an den heißen Wänden nach der Gleichung:  $2 \text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ .

Man gebe in zwei kleine Reagenzgläser etwas trockenes Natriumoxalat, erhitze das eine trocken, das andere mit konzentrierter Schwefelsäure. Man stelle beim ersten die Kohlebildung an den heißen Glaswänden, beim zweiten das Klarbleiben der Schwefelsäure fest und beobachte, daß die Gasentwicklung erst in der Wärme beginnt. Man prüfe das entweichende Gas auf brennbares Kohlenoxyd und Kohlendioxyd.

### Allgemeines zum Säurenachweis.

Zum Nachweis der bisher besprochenen Säuren (Anionen) kocht man in der Regel die zu prüfende Substanz mit konzentrierter Sodalösung  $\frac{1}{4}$  Stunde aus, filtriert und prüft dann nach den angegebenen Methoden auf die einzelnen Säuren. Nur Phosphorsäure ist auf diese Weise nicht einwandfrei nachzuweisen, da einestheils die Gegenwart von oft vorhandenen Chloriden den Nachweis mit Ammoniummolybdat stört und andererseits die unlöslichen Phosphate sich beim Kochen mit Soda nur unvollständig umsetzen. Außerdem gibt aber die noch später zu besprechende Arsensäure ähnliche Reaktionen wie die Phosphorsäure. Man weist deshalb die letztere bei der Gruppentrennung im Ammoniakniederschlag der Erden oder im Schwefelammoniumniederschlag der Metalle der Schwefelammoniumgruppe nach, da die Phosphorsäure in Gestalt unlöslicher Phosphate bei diesen Gruppenfällungen mit ausfällt. Auch die Kohlensäure weist man naturgemäß in der ursprünglichen Substanz, bereits bei der Vorprüfung (s. Tabelle II<sub>1</sub>), nach. Erwähnenswert ist ferner noch, daß von den Chloriden Chlorsilber und Quecksilberchlorid sich nicht durch Kochen, sondern erst beim Schmelzen mit Soda umsetzen lassen unter Bildung von löslichem Natriumchlorid:  $2 \text{AgCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2 \text{Ag} + \text{O} + 2 \text{NaCl}$ . Das primär entstehende Silberoxyd zersetzt sich in metallisches Silber und Sauerstoff. Man versäume deshalb nie bei der Prüfung auf Säuren neben dem wässrigen Sodauszug auch eine Schmelze mit Soda vorzunehmen und deren Auskochung mit Wasser zu untersuchen.

Bei Gegenwart von Phosphorsäure und Oxalsäure müssen dieselben vor der üblichen Trennung der Metalle der Erden und der Schwefel-

ammoniumgruppe abgeschieden oder ein besonderer Trennungsgang eingeschlagen werden. Tabelle III und IIIa zeigt die Trennungsgänge in den genannten Gruppen bei Abwesenheit, Tabelle IIIb und IIIc bei Gegenwart von Phosphorsäure und Oxalsäure.

---

### Die Metalle der Kupfergruppe (Metalle der basischen Sulfide): Silber, Quecksilber, Blei, Wismut, Kupfer, Cadmium.

---

Die Metalle der Kupfergruppe besitzen verschiedene Wertigkeiten und gehören verschiedenen Gruppen des periodischen Systems an. Es sind bei den Reaktionen und Trennungen dieser Gruppe folgende Ionen zu berücksichtigen:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Hg}^{++}$ ,  $\text{Pb}^{++}$ ,  $\text{Bi}^{+++}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Cd}^{++}$ . Wie ersichtlich, besitzen die Metallionen dieser Gruppe verschiedene Ladungen entsprechend der verschiedenen Wertigkeit der Metalle. Das Silber tritt nur einwertig auf, Quecksilber in seinen Mercurverbindungen einwertig, in den Mercurverbindungen zweiwertig, Blei wenigstens in Lösung nur zweiwertig, in unlöslicher Form als Bleidioxid,  $\text{PbO}_2$ , oder in der Mennige,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , auch vierwertig. Wismut dagegen ist in seinen stabilen Verbindungen als einziges Metall dieser Gruppe dreiwertig, während Kupfer in seiner Cuprostufe wieder einwertig, in seiner Cupristufe zweiwertig ist. Schließlich folgt noch das Cadmium, das, seiner Stellung im periodischen System entsprechend, typisch zweiwertig ist und Ähnlichkeiten mit dem Zink aufweist.

Die Hydroxyde der Metalle dieser Gruppe sind sehr schwache Basen, in Wasser unlöslich und zum Teil charakteristisch gefärbt. Die Besonderheit der Metalle dieser Gruppe besteht aber vor allem darin, daß die Unlöslichkeit ihrer Sulfide so groß ist, daß selbst in mineral-saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff unter Bildung dieser Sulfide Ausfällung erfolgt. Bei den Metallen der Schwefelammoniumgruppe war diese Ausfällung nicht möglich, da z. B. das Zinksulfid,  $\text{ZnS}$ , in einer mineral-sauren Zinklösung beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in so geringer Konzentration nach der Gleichung  $\text{Zn}^{++} + \text{S}^{--} = \text{ZnS}$  entsteht,

daß sein Löslichkeitsprodukt nicht überschritten wird; in mineralaurer Lösung wird ja die an und für sich geringe Dissoziation des Schwefelwasserstoffs:  $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{H}' + \text{S}''$  durch die starke Dissoziation der vorhandenen Mineralsäure (z. B.  $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}' + \text{Cl}'$ ) infolge ihrer reichlichen Wasserstoffionenbildung stark zurückgedrängt. Die  $\text{S}''$ -Ionenkonzentration wird dann so gering, daß sich eine an  $\text{ZnS}$  gesättigte Lösung nicht bildet (siehe S. 43). Die Sulfide der Kupfergruppe besitzen durchweg basischen Charakter, d. h. sie lösen sich in starker Mineralsäure auf, wenn der flüchtige Schwefelwasserstoff durch Erwärmen aus der Lösung ausgetrieben wird. Eine Ausnahme macht nur das Quecksilbersulfid, das selbst in starker Salpetersäure schwer löslich ist, dagegen sich in Schwefelalkalien wie ein saures Sulfid unter Salzbildung auflöst:  $\text{HgS} + \text{K}_2\text{S} = \text{Hg}(\text{KS})_2$ .

Ferner sind die Chromate und die Jodide und zum Teil auch die Chloride der Metalle dieser Gruppe unlöslich und charakteristisch gefärbt und werden im folgenden kurz beschrieben. Zunächst enthält die folgende Tabelle eine Zusammenstellung der Fällungen mit Schwefelwasserstoff, Alkalilaugen und Ammoniak.

| Fällungs-<br>mittel    | Ag'   | Hg'  | Hg''  | Pb''                             | Bi'''  | Cu'   | Cu''  | Cd''  |
|------------------------|---|--|---|----------------------------------|--|---|---|---|
| $\text{H}_2\text{S}$   | $\text{Ag}_2\text{S}$<br>schwarz  | $(\text{Hg}_2\text{S})$<br>unbeständig,<br>zerfällt<br>in Hg<br>+ $\text{HgS}$           | $\text{HgS}$<br>schwarz   | $\text{PbS}$<br>schwarz          | $\text{Bi}_2\text{S}_3$<br>schwarz-<br>braun | $\text{Cu}_2\text{S}$<br>schwarz  | $\text{CuS}$<br>schwarz   | $\text{CdS}$<br>gelb  |
| $\text{NaOH}$          | $(\text{AgOH})$<br>zerfällt<br>in<br>braunes<br>$\text{Ag}_2\text{O}$<br>und $\text{H}_2\text{O}$ | $(\text{HgOH})$<br>zerfällt<br>in<br>schwarzes<br>$\text{Hg}_2\text{O}$<br>und<br>Wasser | $\text{Hg}(\text{OH})_2$<br>zerfällt<br>in gelbes<br>$\text{HgO}$ und<br>Wasser | $\text{Pb}(\text{OH})_2$<br>weiß | $\text{Bi}(\text{OH})_3$<br>weiß             | $\text{CuOH}$<br>gelb,<br>beim Er-<br>wärmen<br>rotes<br>$\text{Cu}_2\text{O}$<br>bildend | $\text{Cu}(\text{OH})_2$<br>blau, in<br>der Hitze<br>schwarz<br>werdend | $\text{Cd}(\text{OH})_2$<br>weiß                                  |
| $\text{NH}_4\text{OH}$ | $\text{Ag}_2\text{O}$<br>braun,<br>im Über-<br>schuß<br>löslich                                   | Hg +<br>Amido-<br>verbin-<br>dungen,<br>schwarz  | Amido-<br>verbin-<br>dungen,<br>weiß  | $\text{Pb}(\text{OH})_2$<br>weiß | basisches<br>Salz,<br>weiß                   | $\text{CuOH}$<br>gelb,<br>im Über-<br>schuß<br>löslich                                    | $\text{Cu}(\text{OH})_2$<br>blau, im<br>Über-<br>schuß<br>löslich       | $\text{Cd}(\text{OH})_2$<br>weiß,<br>im Über-<br>schuß<br>löslich |

### 1. Die Sulfide.

Die Sulfide der Metalle der Kupfergruppe bilden sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in mineralische Lösungen der Metallsalze dieser Gruppe. Am besten geeignet sind salzsaure Lösungen, weniger salpetersaure, da die in letzteren vorhandene Salpetersäure den Schwefelwasserstoff teilweise in der Wärme zu Schwefel oxydiert und dadurch unwirksam macht:  $2 \text{HNO}_3 + 3 \text{H}_2\text{S} = 3 \text{S} + 4 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{NO}$ . In einer salzsauren Lösung allerdings sind Silber- und Mercurionen nicht möglich, da diese Ionen mit Chlorionen sofort unlösliche Chloride bilden. Silber- und Mercurisalze sind deshalb in schwach salpetersaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff fällbar. Die Ausfällung des Silbers mit Schwefelwasserstoff verläuft beispielsweise nach der Gleichung:  $2 \text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{S} = \text{Ag}_2\text{S} + 2 \text{HNO}_3$  und die Ausfällung des Wismutsulfids nach:  $2 \text{BiCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{S} = \text{Bi}_2\text{S}_3 + 6 \text{HCl}$ .

Von den erzeugten Sulfiden ist nur das Mercurisulfid unbeständig, das sich sofort in die Seitenstufen, Quecksilber und Mercurisulfid, spaltet:  $\text{Hg}_2\text{S} = \text{Hg} + \text{HgS}$ . Sämtliche Sulfide sind braun bis schwarz gefärbt, mit Ausnahme des Cadmiumsulfids, das hellgelb ist.

a) **Silbersulfid,  $\text{Ag}_2\text{S}$** , ist in warmer verdünnter Salpetersäure löslich:  $\text{Ag}_2\text{S} + 2 \text{HNO}_3 = 2 \text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{S}$ , nicht löslich aber im Gegensatz zu anderen unlöslichen Silbersalzen in Ammoniak und Cyankali.

b) **Mercurisulfid,  $\text{Hg}_2\text{S}$** , ist beim Fällen einer Mercurisalzlösung bei Zimmertemperatur nicht nachweisbar, weil es sofort zerfällt nach der Gleichung  $\text{Hg}_2\text{S} = \text{Hg} + \text{HgS}$ . Doch kommen Mercurionen im Analysengang bei der Schwefelwasserstofffällung selten vor, da sie gewöhnlich vorher unter Bildung des beständigen Quecksilberchlorürs,  $\text{HgCl}$ , mit Salzsäure ausgefällt werden, z. B.  $\text{HgNO}_3 + \text{HCl} = \text{HgCl} + \text{HNO}_3$ . Außerdem oxydieren sich Mercurisalzlösungen besonders bei Gegenwart von Säure schon durch den Luftsauerstoff, rascher natürlich durch Oxydationsmittel, wie warme Salpetersäure, Ferrisalze usw., leicht zu Mercurisalzen. Im Gang der Analyse wird man also häufiger mit Mercurionen als mit Mercurionen zu tun haben.

c) **Mercurisulfid,  $\text{HgS}$** . Beim Fällen von salzsäurehaltigen Mercurisalzlösungen entsteht zuerst eine weiße bis gelbe Fällung von Mercurisulfochlorid,  $2 \text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$ , die sich beim längeren Einleiten von Schwefel-

wasserstoff vollkommen in schwarzes Mercurisulfid umwandelt. Das Mercurisulfid löst sich nicht in verdünnter heißer Salpetersäure. Es ist nur durch Oxydation mit Königswasser (3 Tle. HCl + 1 Tl. HNO<sub>3</sub> konz.) als Chlorid in Lösung zu bringen:  $\text{HgS} + \text{O} + 2 \text{HCl} = \text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{S}$ . Der bei der Reaktion entstehende Schwefel wird zum Teil durch das Königswasser weiter zu Schwefelsäure oxydiert:  $\text{S} + 3 \text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ . Der zu diesen Reaktionen nötige Sauerstoff wird von der im Königswasser vorhandenen Salpetersäure geliefert. Das Mercurisulfid löst sich als einziges Sulfid der Metalle dieser Gruppe in Schwefelalkalien, z. B. in K<sub>2</sub>S und Na<sub>2</sub>S, nicht aber in Schwefelammonium auf. Mit Schwefelalkalien entsteht das Alkalisalz der Quecksilbersulfosäure nach der Gleichung:  $\text{HgS} + \text{K}_2\text{S} = \text{Hg}(\text{SK})_2$ . Dieses Salz spaltet sich mit Wasser außerordentlich leicht hydrolytisch  $\text{Hg}(\text{SK})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{SH})_2 + 2 \text{KOH}$ . Hg(SH)<sub>2</sub>, zerfällt aber sofort weiter, naturgemäß in HgS und H<sub>2</sub>S. Die hydrolytische Spaltung des Kaliumquecksilbersulfids kann durch Zugabe von starker Kalilauge nach dem Prinzip der Massenwirkung zurückgedrängt werden. Deshalb findet die Auflösung von Quecksilbersulfid in Alkalisulfid bei Gegenwart starker Lauge besonders glatt und reichlich statt.

d) **Bleisulfid, PbS.** Beim Fällen einer salzsäurehaltigen Bleilösung mit Schwefelwasserstoff bildet sich oft beim Einleiten der ersten Mengen Schwefelwasserstoff ähnlich wie beim Quecksilbersalz ein rötliches Bleisulfochlorid, PbS.PbCl<sub>2</sub>, das sich aber mit weiterem Schwefelwasserstoff vollkommen in schwarzes Bleisulfid, PbS, umwandelt. Das Bleisulfid löst sich leicht in verdünnter heißer Salpetersäure nach der Gleichung:  $\text{PbS} + 2 \text{HNO}_3 = \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{S}$ . Wird die Salpetersäure stärker genommen, so läuft mit wachsender Stärke der Salpetersäure neben diesem Lösungsvorgang die Oxydation des Bleisulfids zu unlöslichem Bleisulfat durch die Salpetersäure einher:  $3 \text{PbS} + 8 \text{HNO}_3 = 3 \text{PbSO}_4 + 8 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}$ . Bleisulfid ist also nur durch verdünnte, heiße Salpetersäure unter Bildung von Bleinitrat vollkommen in Lösung zu bringen.

e) **Die Kupfersulfide.** Cuprosulfid, Cu<sub>2</sub>S, sowohl als Cuprisulfid, CuS, sind beide in verdünnter Salpetersäure leicht löslich. Dabei oxydiert sich die recht unbeständige Cuprostufe zur Cupristufe, so daß beim Erwärmen der Sulfide mit Salpetersäure Cuprinitrat in Lösung erhalten

wird. Beide Sulfide sind in Cyankalium löslich unter Bildung desselben komplexen Kaliumcuprocyanids. Cuprosulfid löst sich nach den Gleichungen:  $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{KCN} = \text{K}_2\text{S} + 2\text{CuCN}$  und  $\text{CuCN} + 3\text{KCN} = \text{K}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$ . Dagegen bildet das Cuprisulfid mit Cyankalium zunächst Cupricyanid:  $\text{CuS} + 2\text{KCN} = \text{K}_2\text{S} + \text{Cu}(\text{CN})_2$ . Das Cupricyanid spaltet sich aber, ähnlich dem Cuprirhodanid und -jodid, und bildet unter freiwilliger Reduktion Cuprocyanid und Cyangas:  $2\text{Cu}(\text{CN})_2 = 2\text{CuCN} + (\text{CN})_2$ . Danach löst sich das Cuprocyanid, wie bereits angeführt, in weiterem Cyankalium auf. Das entstehende Kaliumcuprocyanid ist aber in rein wässriger Lösung in wahrnehmbarem Maße in seine Komponenten, Kaliumcyanid und Cuprocyanid, gespalten, da die Reaktion  $\text{CuCN} + 3\text{KCN} \rightleftharpoons \text{K}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$  eine Gleichgewichtsreaktion ist. In einer solch wässrigen Lösung von Kaliumcuprocyanid ist die Konzentration der Cuproionen durch die Bildung von freiem Cuprocyanid noch so groß, daß durch Schwefelwasserstoff eine Fällung derselben möglich ist, d. h. das Löslichkeitsprodukt für Cuprosulfid überschritten wird. Setzt man aber zu der wässrigen Lösung des Kaliumcuprocyanids einen starken Überschuß von Cyankalium, so wird nach eben angeführter Gleichung der Zerfall des Komplexsalzes so stark zurückgedrängt, daß die Cuproionenkonzentration zu einer Bildung von unlöslichem Sulfid durch Schwefelwasserstoff nicht mehr ausreicht. Danach wird also eine stark cyankalische Kupferlösung durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, erst bei starker Verdünnung ist eine Fällung von Cuprosulfid mit Schwefelwasserstoff zu erzielen.

Das Cuprisulfid,  $\text{CuS}$ , bildet gern kolloidale Lösungen, die schwer filtrierbar sind. Durch Zusatz von reichlich Salzsäure wird aus dem Hydrosol das unlösliche Hydrogel gefällt. Cuprisulfid ist löslich in heißer, verdünnter Schwefelsäure, sowie etwas in gelbem Schwefelammonium.

f) **Wismutsulfid,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$** , ist in verdünnter heißer Salpetersäure sowohl als in starker Salzsäure löslich:  $\text{Bi}_2\text{S}_3 + 6\text{HNO}_3 = 3\text{H}_2\text{S} + 2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ .

g) **Cadmiumsulfid,  $\text{CdS}$** . Das Cadmiumsulfid ist das basischste Metallsulfid dieser Gruppe. Es löst sich dementsprechend nicht nur in verdünnter, warmer Salpetersäure, sondern schon in der Kälte in starker Salzsäure leicht auf, sowie in heißer verdünnter Schwefelsäure. Im Gegensatz zu Cuprosulfid ist das Cadmiumsulfid auch aus stark cyankalischen Cadmiumlösungen mit Schwefelwasserstoff fällbar. Obwohl

in der cyankalischen Lösung der größte Teil des Cadmiums in der komplexen Form  $K_2Cd(CN)_4$  vorhanden ist, so ist doch diese Komplexverbindung selbst bei Gegenwart von viel Cyankalium in solchem Maße nach der Gleichung gespalten:  $K_2Cd(CN)_4 \rightarrow Cd(CN)_2 + 2 KCN$ , daß beim Einleiten von Schwefelwasserstoff das Löslichkeitsprodukt des Cadmiumsulfids infolge genügender  $Cd^{++}$ -Ionenkonzentration erreicht wird. Das komplexe Salz,  $K_2Cd(CN)_4$ , entsteht beim Versetzen einer Cadmiumlösung mit Cyankalium nach den Gleichungen:  $Cd(NO_3)_2 + 2 KCN = 2 KNO_3 + Cd(CN)_2$  und  $Cd(CN)_2 + 2 KCN = K_2Cd(CN)_4$ .

Zur bequemen Herstellung der Sulfide der Kupfergruppe und zur Beobachtung ihrer Eigenschaften stelle man sich zunächst eine gesättigte Schwefelwasserstofflösung her, die man dann an Stelle von gasförmigem Schwefelwasserstoff zu den nachfolgenden Reaktionen benutzt. Die gesättigte Schwefelwasserstofflösung bereitet man sich, indem man in Wasser in einer Spritzflasche (Kolben von etwa  $\frac{1}{2}$  Liter Inhalt) durch das bis zum Boden reichende Rohr zunächst etwas Schwefelwasserstoff leitet, um die Luft in dem Kolben zu verdrängen, dann mit dem Daumen die kurze Röhre der Spritzflasche verschließt und nun den ganzen Druck des Schwefelwasserstoffapparates unter Umschütteln in die Flasche läßt. In höchstens einigen Minuten ist das Wasser dann vollkommen mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Fällt man Metallsalzlösungen in den analytischen Operationen direkt mit Schwefelwasserstoffgas, so benutze man zum Füllen stets einen Kolben, der ähnlich wie eine Spritzflasche eingerichtet ist, nie aber ein offenes Becherglas, bei welchem der Schwefelwasserstoff zu rasch in die Atmosphäre entweichen kann.

Man stelle sich in acht Reagensgläsern kleine Mengen der Metallsalze der Kupfergruppe bereit und fälle dann vorsichtig durch tropfenweise Zugabe von Schwefelwasserstoffwasser die Sulfide. Die Cuprosalzlösung bereite man sich frisch durch Auflösen von weißem Cuprochlorid in Salzsäure. Ist diese Lösung gefärbt, so enthielt das Cuprochlorid durch Oxydation entstandenes Cuprisalz. Durch Verdünnen der salzsauren Lösung mit Wasser kann man das Cuprochlorid wieder ausfällen und, da das Cuprichlorid in Lösung bleibt, von diesem reinigen. Man verwende dann das gereinigte Cuprochlorid zur erneuten Auflösung in Salzsäure. Man beobachte besonders in der Mercuri- und Bleilösung die Bildung des Sulfochlorids. Dann stelle man die Löslichkeit sämtlicher Sulfide in warmer verdünnter Salpetersäure fest. Man beobachte ferner die leichte Löslichkeit von Cadmiumsulfid in Salzsäure in der Kälte. Eine Probe des ausgefallenen Mercurisulfids versetze man mit konzentrierter Natronlauge und etwas Natriumsulfid und stelle seine Löslichkeit darin fest, sowie das Wiederausfallen von Mercurisulfid beim Verdünnen mit Wasser. Man erwärme ferner eine Probe des gefällten Bleisulfids mit konzentrierter Salpetersäure und achte auf die Bildung von weißem, unlöslichem Bleisulfat. Dann löse man etwas von den gefällten Kupfersulfiden in Cyankalium auf und fälle andererseits eine Kupferlösung, welche nur mit so viel Cyankalium

versetzt ist, daß das zuerst gebildete unlösliche Cuprocyanid sich gerade wieder aufgelöst hat, mit Schwefelwasserstoffwasser. Dann stelle man fest, daß eine stark cyankaliumhaltige Kupferlösung durch Schwefelwasserstoffwasser direkt nicht, sondern erst bei starkem Verdünnen gefällt wird. Dagegen beobachtet man, daß eine mit viel Cyankalium versetzte Cadmiumsalzlösung schon bei Zugabe geringer Mengen Schwefelwasserstoffwasser gelbes Cadmiumsulfid bildet.

## 2. Die Hydroxyde.

Die Hydroxyde entstehen wie diejenigen der Metalle der Schwefelammoniumgruppe durch Fällen der Metallsalzlösungen mit starken Laugen, besonders Alkalilaugen, z. B.:  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{NaOH} = \text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{NaNO}_3$ .

a) Die Hydroxyde der edlen Metalle Silber und Quecksilber, also das Silberhydroxyd,  $\text{AgOH}$ , das Mercurhydroxyd,  $\text{HgOH}$ , und das Mercurhydroxyd,  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ , spalten bei ihrer Entstehung sofort Wasser ab und gehen in die charakteristisch gefärbten Oxyde  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Hg}_2\text{O}$  und  $\text{HgO}$  über. Infolgedessen ist die Fällung einer Silberlösung mit Lauge braun, einer Mercurlösung schwarz und einer Mercurilösung gelb.

b) Das Bleihydroxyd,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , ist das einzige Hydroxyd dieser Gruppe, das amphoteren Charakter hat, d. h. sich nicht nur in Säuren, sondern auch in starken Basen unter Salzbildung löst. Bei der Auflösung des Bleihydroxyds in einem Überschuß von Natronlauge z. B. entsteht das Natriumplumbit:  $\text{Pb}(\text{OH})_2 + 2 \text{NaOH} = \text{Pb}(\text{ONa})_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ .

c) Das Wismuthhydroxyd,  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ , ist wie das Bleihydroxyd weiß, aber nicht in Lauge löslich.

d) Die Kupferhydroxyde, das Cuprohydroxyd,  $\text{CuOH}$ , und das Cuprihydroxyd,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , entwässern sich beim Erhitzen unter Dunkelfärbung. Das gelbe Cuprohydroxyd geht in dunkelrotes Cuprooxyd,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , über, das blaue Cuprihydroxyd in fast wasserfreies, schwarzes Kupferoxyd,  $\text{CuO}$ .

e) Cadmiumhydroxyd,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , ist von weißer Farbe und ein ausgesprochen schwach basisches Hydroxyd, das dem Zinkhydroxyd ähnelt, aber in überschüssiger Alkalilauge nicht löslich ist. Dagegen löst es sich spielend in Ammoniak auf unter Bildung der löslichen komplexen Base  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_6(\text{OH})_2$ .

Mit Ammoniumhydroxyd fallen aus den Salzlösungen der Metalle der Kupfergruppe zuerst meistens die Hydroxyde aus; eine Ausnahme

machen nur die Mercur-, Mercuri- und Wismutsalze. Wie aus der vorstehenden Tabelle ersichtlich ist, bilden die Mercurosalze mit Ammoniak metallisches Quecksilber und Mercuriamidverbindungen, z. B.:  $2 \text{HgCl} + \text{NH}_3 = \text{HgClNH}_2 + \text{Hg} + \text{HCl}$ . Das fein ausgeschiedene, metallische Quecksilber bewirkt eine Schwarzfärbung des Mercurchlorids beim Ubergießen mit Ammoniak. Die Reaktion kann man sich so denken, daß zunächst eine Mercuramidverbindung entsteht nach der Gleichung:  $2 \text{HgCl} + \text{NH}_3 = \text{HCl} + \text{Hg}_2\text{NH}_2\text{Cl}$ , die sich dann, wie viele Mercurverbindungen, in die Seitenstufen, Quecksilber und Mercurisalz, spaltet. — Mercurverbindungen geben mit Ammoniak eine weiße Fällung von Mercuriamidverbindungen, z. B.  $\text{HgCl}_2 + \text{NH}_3 = \text{HgClNH}_2 + \text{HCl}$ . Die bei diesen Reaktionen freiwerdende Salzsäure neutralisiert sich naturgemäß mit überschüssigem Ammoniak.

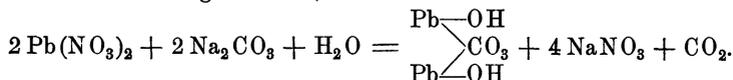
Wismutsalze liefern mit Ammoniak statt Hydroxyd nur basisches Salz infolge der schwach basischen Eigenschaften der Ammoniumhydroxydlösung, zum Beispiel:  $\text{BiCl}_3 + 2 \text{NH}_4\text{OH} = \text{Bi(OH)}_2\text{Cl} + 2 \text{NH}_4\text{Cl}$ .

Die Oxyde bzw. Hydroxyde von Silber-, Cupro-, Cupri- und Cadmiumionen, gleichgültig ob sie durch Alkalilauge oder Ammoniumhydroxyd gefällt werden, lösen sich in überschüssigem Ammoniak auf unter Bildung von Komplexverbindungen. Das Silberoxyd bildet unter Addition von 2 Mol. Ammoniak die Verbindung  $\text{Ag}_2(\text{NH}_3)_2\text{O}$  und ähnlich das Cuprohydroxyd  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ . Dagegen addieren Cuprihydroxyd und Cadmiumhydroxyd unter Bildung von löslichen komplexen Hydroxyden mehr Ammoniak, und zwar das Cuprihydroxyd,  $\text{Cu(OH)}_2$ , 4 Mol.  $\text{NH}_3$  unter Bildung von  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$  und das Cadmiumhydroxyd 6 Mol. Ammoniak unter Bildung von  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_6(\text{OH})_2$ . Die Ähnlichkeit der Verbindungen der Cuprostufe mit denjenigen des Silbers tritt außer in der Ähnlichkeit der Halogenide und der Zusammensetzung der Ammoniakadditionsverbindungen auch in der Farblosigkeit der Cuproionenzulösung in überschüssigem Ammoniak zutage. Allerdings ist eine solche ammoniakalische Cuprolösung unter rascher Blaufärbung durch den Luftsauerstoff oxydierbar, da die Cuprihydroxydlösung in Ammoniak tief blau gefärbt ist, so daß mit dieser intensiven Färbung durch Ammoniak kleine Mengen Kupfer erkannt werden können. Die Lösung des Cadmiumhydroxyds in Ammoniak ist dagegen farblos wie die Lösung der meisten Cadmiumsalze.

Man fälle in acht Reagensgläsern jeweils wenige Tropfen Nitrat- oder Sulfatlösung der Metalle dieser Gruppe mit verdünnter Natronlauge und beobachte die beschriebenen verschiedenen Färbungen der fallenden Hydroxyde. Nur zur Fällung von Cuprohydroxyd verwende man eine salzsaure Cuprochloridlösung. Man stelle fest, daß im Überschuß der Lauge nur Bleihydroxyd löslich ist. Dann versetze man weiter in acht Reagensgläsern die genannten Metallsalzlösungen mit wenig verdünntem Ammoniak und beobachte, daß sich Silber-, Cupro-, Cupri- und Cadmiumhydroxyd im Überschuß lösen. Man vergleiche die verschiedenen Farben der Fällungen und Lösungen.

### 3. Die Carbonate.

Schließlich sei noch kurz angeführt, daß von den Metallionen der Kupfergruppe nur Silber- und Cadmiumionen mit Sodalösung neutrales unlösliches Carbonat,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  und  $\text{CdCO}_3$ , bilden, alle übrigen aber basische Carbonate, deren Zusammensetzung mit der Temperatur sich mehr oder weniger ändert, z. B.:



Sie sind analytisch nicht von besonderer Bedeutung.

Beim Erhitzen aber der trockenen Verbindungen der Metalle der Kupfergruppe mit calcinierter Soda auf der Kohle mit der Lötrohrreduktionsflamme dissoziieren die zuerst gebildeten Carbonate in Kohlendioxyd und Oxyde, die dann weiter zu Metall reduziert werden, z. B.:  $\text{PbCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{PbCO}_3 + 2 \text{NaCl}$  und  $\text{PbCO}_3 = \text{PbO} + \text{CO}_2$  und  $\text{PbO} + \text{C} = \text{Pb} + \text{CO}$ . Man erhält mit Silber-, Blei- und Wismutverbindungen weiße bis graue Metallkörner, mit Kupferverbindungen rötliche Metallflitter, außerdem entsteht durch die merkliche Flüchtigkeit des Bleies und Wismuts um die Erhitzungsstelle ein gelber oxydischer Beschlag. Quecksilber- und Cadmiumsalze dagegen verflüchtigen sich mit Soda auf der Kohle infolge des niedrigen Siedepunktes der freien Metalle restlos und nur die Cadmiumsalze geben einen braunen Beschlag von Cadmiumoxyd, da Cadmiumdampf ähnlich wie derjenige von Blei und Wismut durch die Luft oxydiert wird.

Man stelle sich nacheinander Gemische von trockenen Salzen oder Oxyden der Metalle der Kupfergruppe mit der drei- bis vierfachen Menge calcinierter Soda her durch inniges Verreiben im Porzellanmörser und gebe

dann diese Mischungen in eine kleine Vertiefung, die man in ein Stück Holzkohle gemacht hat. Man schmelze mit dem Reduktionsraum der Lötrohrflamme gut durch und beobachte die Metallkörner und Beschläge auf der Kohle.

Die Metalle der Kupfergruppe zeigen in ihren **Jodiden**, **Chromaten** und zum Teil auch **Chloriden** Fällungen mit charakteristischen Farben und Unterschieden. Folgende Tabelle enthält die genannten Salze mit ihren Eigenschaften kurz zusammengestellt.

| Fällungs-<br>mittel             | Ag <sup>+</sup>                              | Hg <sup>+</sup>                              | Hg <sup>++</sup>                 | Pb <sup>++</sup>                                | Bi <sup>+++</sup>                             | Cu <sup>+</sup> | Cu <sup>++</sup>  | Cd <sup>++</sup>              |
|---------------------------------|--|--|----------------------------------|---|---|-----------------|---|-------------------------------|
| KJ                              | AgJ<br>hellgelb                              | HgJ<br>gelbgrün                              | HgJ <sub>2</sub><br>scharlachrot | PbJ <sub>2</sub><br>sattgelb                    | BiJ <sub>3</sub><br>schwarzbraun              | CuJ<br>weiß     | (CuJ <sub>2</sub> )<br>unbeständig,<br>spaltet sich in<br>CuJ + J | CdJ <sub>2</sub><br>löslich   |
| K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> | Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub><br>rotbraun | Hg <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub><br>rotbraun | HgCrO <sub>4</sub><br>rotbraun   | PbCrO <sub>4</sub><br>gelb                      | (BiO) <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub><br>orange | —               | CuCrO <sub>4</sub><br>braunrot                                    | CdCrO <sub>4</sub><br>löslich |
| HCl                             | AgCl<br>weiß                                 | HgCl<br>weiß                                 | HgCl <sub>2</sub><br>löslich     | PbCl <sub>2</sub><br>weiß,<br>schwer<br>löslich | BiCl <sub>3</sub><br>löslich                  | CuCl<br>weiß    | CuCl <sub>2</sub><br>löslich                                      | CdCl <sub>2</sub><br>löslich  |

#### 4. Die Jodide.

Die Jodide der Metalle der Kupfergruppe fallen mit Jodkalium aus den entsprechenden neutralen oder ganz schwach sauren Lösungen aus mit Ausnahme des Cadmiumjodids, das, ähnlich wie das Zinkjodid, leicht in Wasser löslich ist.

a) **Silberjodid, AgJ**, ist gelb und in Ammoniak unlöslich.

b) **Mercurjodid, HgJ**, ist gelbgrün und zerfällt leicht in die Seitenstufen, in metallisches Quecksilber und Mercurijodid:  $2\text{HgJ} = \text{Hg} + \text{HgJ}_2$ . Dieser Prozeß findet vor allem leicht statt mit überschüssigem Jodkalium, welches das Mercurijodid zu einem Komplexsalz auflöst:  $\text{HgJ}_2 + 2\text{KJ} = \text{K}_2\text{HgJ}_4$ .

c) **Mercurijodid, HgJ<sub>2</sub>**, ist scharlachrot und ein sehr empfindliches Nachweismittel für Quecksilber. Nach oben angeführter Gleichung löst es sich in Jodkaliumlösung farblos auf.

d) **Bleijodid,  $PbJ_2$** , ist charakteristisch gelb gefärbt und löst sich in starker Kalilauge.

e) **Wismutjodid,  $BiJ_3$** , ist das dunkelst gefärbte Jodid dieser Gruppe. Es ist, wie alle Wismutsalze, leicht hydrolytisch spaltbar und bildet dann rotgefärbtes Wismutoxyjodid:  $BiJ_3 + H_2O = BiOJ + 2HJ$ . Diese Reaktion ist zum Nachweis des Wismuts sehr geeignet.

f) Von den **Kupferjodiden,  $CuJ$  und  $CuJ_2$** , ist nur das erstere bei Zimmertemperatur beständig. Das Kupferjodid geht ähnlich wie das Cyanid beim Ausfällen sofort unter brauner Jodabscheidung in das weiße Cuprojodid über:  $CuJ_2 = CuJ + J$ . Das Cuprojodid ist in Salzsäure leicht löslich.

g) **Cadmiumjodid** ist wie das Zinkjodid in Wasser löslich.

Neutrale oder schwach saure Lösungen der zur Kupfergruppe gehörigen Metallionen fälle man in acht Reagensgläsern nebeneinander mit verdünnter Jodkaliumlösung und vergleiche das verschiedene Aussehen der erhaltenen Niederschläge nach der beschriebenen Charakterisierung.

## 5. Die Chromate.

Von den Chromaten der Metalle der Kupfergruppe, wie sie vorstehende Tabelle zeigt, besitzen nur das Silber-, Quecksilber- und Bleichromat analytische Bedeutung. Sie sind dadurch ausgezeichnet, daß sie auch in essigsaurer Lösung gefällt werden können, da sie in Essigsäure unlöslich sind.

Man stelle sich wieder in acht Reagensgläsern durch Fällen von neutralen Salzlösungen mit Kaliumchromat die Chromate der Metalle der Kupfergruppe her, beobachte die verschiedene charakteristische Färbung und die Löslichkeit derselben in Mineralsäure sowie die Unlöslichkeit des Silber-, Quecksilber- und Bleichromats in Essigsäure.

## 6. Die Chloride.

Von den Chloriden der Metalle der Kupfergruppe sind unlöslich bzw. schwer löslich nach obiger Tabelle: Silberchlorid,  $AgCl$ , Mercurchlorid,  $HgCl$ , Cuprochlorid,  $CuCl$ , sowie Bleichlorid,  $PbCl_2$ . Das letztere löst sich aber reichlich bereits in heißem Wasser auf und kristallisiert daraus beim Erkalten in stark lichtbrechenden, glänzenden Nadeln aus. Das Cuprochlorid,  $CuCl$ , ist zwar nicht in Wasser,

aber spielend leicht in Salzsäure farblos löslich. Das Silber- und Mercurchlorid dagegen lösen sich nicht in Mineralsäure auf; letzteres löst sich darin bei Gegenwart von Oxydationsmitteln. Durch dieselben, besonders durch Königswasser, ist das Mercurchlorid oxydierbar zu Mercurichlorid,  $\text{HgCl}_2$ , das in Wasser löslich ist. Dagegen löst sich das Chlorsilber sehr leicht in wässrigem Ammoniak auf unter Bildung der Komplexverbindung  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$  und kann mit verdünnter Salpetersäure wieder daraus gefällt werden. Es unterscheidet sich dadurch von Mercurchlorid, das mit Ammoniak unter Abscheidung von schwarzem Quecksilbermetall zerfällt:  $2\text{HgCl} + \text{NH}_3 = \text{HgClNH}_2 + \text{Hg}$ . Chlorsilber löst sich ferner leicht in Cyankalilösung auf unter Komplexbildung:  $\text{AgCl} + 2\text{KCN} = \text{KAg}(\text{CN})_2 + \text{KCl}$ . Mineralsäure fällt daraus ebenfalls wieder Chlorsilber.

Da man eine zu untersuchende Analysesubstanz gewöhnlich in Salzsäure oder Salpetersäure löst, so bleiben nur Silberchlorid, Mercurchlorid und Bleichlorid, wenn sie vorhanden, außer Lösung, während Kupferchlorür sich jeweils in der Säure löst. Die weiße Fällung dieser Chloride ist dann auf Silber, Quecksilber und Blei zu prüfen, das Bleichlorid mit heißem Wasser herauszulösen, das Mercurchlorid an seiner Schwarzfärbung, das Silberchlorid an seiner Löslichkeit in Ammoniak und seiner Wiederfällbarkeit daraus zu erkennen.

Man versetze wieder in vergleichender Weise in acht Reagensgläsern geringe Mengen von Lösungen der zu dieser Gruppe gehörigen Metallionen mit Chlorkaliumlösung, beobachte wie bloß in der Silber-, Mercur- und Bleilösung eine Fällung entsteht, und zwar am langsamsten in der Bleilösung. Zur Herstellung der Cuprolösung hat indessen schon das wasserunlösliche Cuprochlorid gedient, das in Salzsäure aufgelöst wurde. Man kann, wie bereits erwähnt, das weiße Cuprochlorid wieder durch Verdünnen mit Wasser aus der salzsauren Lösung ausfällen. Man beobachte auch die großen Kristalle des Bleichlorids und seine Löslichkeit beim Erwärmen in Wasser. Man übergieße die Fällung von Mercurchlorid mit verdünntem Ammoniak und beobachte die intensive Schwarzfärbung. Ferner löse man das Chlorsilber in verdünnter Ammoniak- und Cyankaliumlösung in der Kälte auf und fälle es mit verdünnter Salpetersäure wieder aus.

### Sonderreaktionen der Metalle der Kupfergruppe.

1. Silber. a) Silber wird durchweg, wie bereits beschrieben, durch sein unlösliches Chlorid,  $\text{AgCl}$ , und dessen Löslichkeit in Ammoniak und Cyankalium nachgewiesen.

b) Vor allem kann in Lösung befindliches Silber infolge der edlen Eigenschaften des Silbers leicht durch Reduktionsmittel als Metall abgeschieden werden, in neutraler Lösung z. B. durch Ferrosulfat:  $3 \text{AgNO}_3 + 3 \text{FeSO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 3 \text{Ag}$ , in ammoniakalischen Lösungen z. B. durch Formaldehyd:  $4 \text{AgCl} + \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 4 \text{Ag} + 4 \text{HCl} + \text{CO}_2$ .

2. Quecksilber. a) Die empfindlichste Sonderreaktion sowohl auf Mercurio- als auf Mercurionen ist die Reduktion mit salzsaurer Zinnchlorürlösung. Aus Mercurisalz bildet sich mit wenig Zinnchlorür zunächst Mercuriochlorid, das weiß ausfällt. Mit mehr Zinnchlorür entsteht aus Mercuriochlorid graues Quecksilbermetall:  $2 \text{HgCl}_2 + \text{SnCl}_2 = 2 \text{HgCl} + \text{SnCl}_4$  und  $2 \text{HgCl} + \text{SnCl}_2 = \text{SnCl}_4 + 2 \text{Hg}$ .

b) Eine weitere empfindliche Reaktion besonders auf die Mercuristufe ist die bereits erwähnte Fällung von scharlachrotem Mercurijodid mit Jodkalium. Die Fällung muß in neutraler Lösung erfolgen. Das rote Mercurijodid löst sich, wie erwähnt, in überschüssigem Jodkalium sowie in Quecksilberchlorid auf ( $\text{HgJ}_2 + 2 \text{KJ} = \text{K}_2\text{HgJ}_4$ ).

c) Ebenso wie aus Silbersalzen scheiden Reduktionsmittel auch aus Quecksilbersalzen metallisches Quecksilber aus. Enthält die zu untersuchende Analysesubstanz solche Reduktionsmittel, wie z. B. Ferroverbindungen oder Stannoverbindungen [vgl. a)], so kann vorhandenes Quecksilber ganz oder teilweise als Metall abgeschieden werden.

d) Die Bildung von metallischem Quecksilber bei der Auflösung der Analysesubstanz kann aber auch daher kommen, daß vorhandenes Mercurosalz sich in die Seitenstufen spaltet. Eine solche Spaltung wird beobachtet beim Quecksilberjodür, Mercurocyanid und Mercurocarbonat.

Man versetze neutrale Silbernitrat- und Mercuronitratlösung tropfenweise mit einer konzentrierten Ferrosulfatlösung, erwärme etwas und beobachte die leichte Reduktion der Lösungen unter Abscheidung von Metall. Dann stelle man die leichte Reduzierbarkeit der Mercuriochloridlösung mit Zinnchlorürlösung fest. Die Zinnchlorürlösung bereite man sich am besten frisch, indem man etwas festes Zinnchlorür in wenig konzentrierter Salzsäure auflöst; in Wasser spaltet sich das Zinnchlorür hydrolytisch unter Abscheidung von Stannhydroxyd. Man verwende die Lösung von Zinnchlorür deshalb frisch, weil bei längerem Stehen an der Luft sich dasselbe zu naturgemäß unwirksamem Zinnchlorid oxydiert:  $2 \text{SnCl}_2 + \text{O}_2 + 4 \text{HCl} = 2 \text{SnCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Man beobachte, wie, in der Kälte vor allem, in der Mercurisalz-

lösung zunächst weißes Calomel,  $\text{HgCl}_2$ , fällt, das bei längerem Stehen mit einem Überschuß von Zinnchlorür, rasch aber beim Erwärmen damit, graues Quecksilbermetall liefert.

e) Sämtliche Quecksilberverbindungen sind, unterschiedlich von den Verbindungen der übrigen Metalle dieser Gruppe, soweit das Quecksilber nicht an schwer flüchtige Anionen gebunden ist, leicht sublimierbar und verdampfbar. Quecksilberoxyd, -chlorid, -nitrat, -sulfat, -jodid usw. verflüchtigt sich im Glührohr bereits über kleiner Flamme. Das sich kondensierende Sublimat ist meistens metallisches Quecksilber, zuweilen auch die unzersetzte sublimierte Verbindung wie beim Quecksilberjodid. Mit Soda erhitzt, liefern alle Quecksilberverbindungen sublimierendes Quecksilbermetall, z. B.  $\text{HgJ}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2 \text{NaJ} + \text{Hg} + \text{CO}_2 + \text{O}$ .

Infolge seiner leichten Flüchtigkeit und seines charakteristischen Spektrums ist Quecksilber sehr leicht spektralanalytisch nachzuweisen. Sehr geringe Quecksilbermengen werden deshalb durch Beobachtung des Funkenspektrums festgestellt.

Man sublimiere sich im kleinen Reagensglas jeweils eine geringe Menge Quecksilberoxyd und Quecksilberjodid von der Größe eines Stecknadelkopfes, ohne Soda und mit Soda verrieben, beobachte beim reinen Jodid die Entstehung der gelben Modifikation desselben, die beim Reiben in die stabile rote übergeht; bei den übrigen Versuchen beachte man die Bildung freien Metalls. Man hüte sich vor dem Sublimieren zu großer Quecksilbersalzmengen und vor dem Einatmen der Dämpfe, da diese giftig sind.

**3. Blei.** a) Das Blei ist das einzige Metall der Kupfergruppe, das ein ziemlich schwer lösliches Sulfat liefert,  $\text{PbSO}_4$ . Das Bleisulfat besitzt Ähnlichkeit mit den Sulfaten der alkalischen Erden, löst sich auch wie diese in konzentrierter Schwefelsäure auf unter Bildung eines sauren Sulfats:  $\text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$ . Es ist aber löslicher als Bariumsulfat, weniger löslich als Strontium- und Calciumsulfat (100 ccm Wasser lösen 0,004 g  $\text{PbSO}_4$  bei  $18^\circ$ ). Bleisulfat löst sich mehr wie in Wasser in starker Salpetersäure und Salzsäure auf:  $\text{PbSO}_4 + 2 \text{HNO}_3 = \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ . Das Bleisulfat unterscheidet sich aber vor allem dadurch von den ihm ähnlichen Sulfaten der alkalischen Erden, daß es sich spielend leicht in Ammoniumacetat und Ammoniumtartrat bereits in der Kälte auflöst. Es entstehen dabei besondere Komplexverbindungen, aus denen aber das Blei als Blei-

chromat,  $\text{PbCrO}_4$ , fällbar ist. Ferner geht das Bleisulfat leicht mit Ätzalkalien in Lösung, da Bleihydroxyd, das zuerst entsteht, in Alkalihydroxyden löslich ist:  $\text{PbSO}_4 + 2 \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Pb(OH)}_2$  und  $\text{Pb(OH)}_2 + 2 \text{NaOH} = \text{Pb(ONa)}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ .

b) Das Blei tritt zuweilen in der Analyse in seiner vierwertigen Oxydationsstufe als Bleidioxyd,  $\text{PbO}_2$ , oder Mennige,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , auf. Das Bleidioxyd ist charakteristisch schwarzbraun, Mennige rot. Beide Verbindungen geben beim Auflösen mit Salzsäure, vor allem in der Wärme, Chlorentwicklung, indem das vierwertige Blei in das zweiwertige übergeht ( $\text{PbO}_2 + 4 \text{HCl} = \text{PbCl}_2 + 2 \text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ ).

Man fälle einige Tropfen Bleinitratlösung in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure und beobachte, wie das ausfallende Bleisulfat dem Bariumsulfat außerordentlich ähnlich sieht. Man fälle weiter in einer zweiten Probe Bleisulfat in der Hitze und beobachte, wieviel größer jetzt die Kristalle ausfallen, da das Bleisulfat immerhin eine deutliche Löslichkeit in Wasser besitzt. Man dekantiere den schweren Niederschlag von Bleisulfat einige Male mit Wasser, versetze dann mit etwas Essigsäure und verdünntem Ammoniak im Überschuß, so daß er sich sofort auflöst. Dieselbe Löslichkeit stelle man mit Weinsäure und überschüssigem Ammoniak fest und fälle dann aus den erhaltenen ammoniakalischen Lösungen das Blei als gelbes Bleichromat durch Zusatz von Kaliumchromat aus. Schließlich beobachte man noch die starke Löslichkeit von Bleisulfat in konzentrierter Salpetersäure und Salzsäure, indem man Bleisulfat mit einigen Tropfen dieser Säuren schwach erwärmt, sowie die Löslichkeit in warmer Natronlauge.

4. Wismut. a) Die beste Sonderreaktion auf Wismutionen ist die Reduktion mit alkalischer Zinnchlorürlösung zu dunkelbraunem Wismutmetall. Beim Versetzen von Zinnchlorür mit Natronlauge bildet sich zuerst Stannohydroxyd, das sich aber sofort in überschüssiger Lauge unter Salzbildung auflöst zu Zinnoxidulnatron:  $\text{SnCl}_2 + 2 \text{NaOH} = \text{Sn(OH)}_2 + 2 \text{NaCl}$  und  $\text{Sn(OH)}_2 + 2 \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . In ganz konzentrierter Lauge spaltet sich das Zinnoxidulnatron oder Natriumstannit in die Seitenstufen, in metallisches Zinn und Natriumstannat ( $2 \text{Na}_2\text{SnO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SnO}_3 + \text{Sn} + 2 \text{NaOH}$ ). Bei der Reduktion von Wismutsalzen mit Alkalistannit darf man in folgedessen nur in verdünnter alkalischer Lösung arbeiten, da das sich sonst ausscheidende feine metallische Zinn die Anwesenheit von Wismut vortäuschen kann. Beim Versetzen der Wismutlösung mit alkalischer Zinnoxidullösung entsteht zuerst Wismuthydroxyd, das sich aber vor allem

beim Erwärmen rasch zu metallischem Wismut reduziert:  $\text{BiCl}_3 + 3\text{NaOH} = 3\text{NaCl} + \text{Bi(OH)}_3$  und  $2\text{Bi(OH)}_3 + 3\text{Na}_2\text{SnO}_2 = 3\text{Na}_2\text{SnO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{Bi}$ .

Zur Ausführung der Reaktion löse man sich am besten etwas festes Zinnchlorür direkt in verdünnter Natronlauge unter Schütteln damit auf. Die klare Lösung füge man zu einer ganz verdünnten Wismutlösung hinzu und erwärme etwas und beobachte die Intensität der Färbung. Man überzeuge sich ferner davon, daß beim Erwärmen von festem Zinnchlorür mit ganz konzentrierter Natronlauge schon an und für sich eine Fällung von grauem Zinn erfolgt, nicht dagegen beim Erwärmen einer verdünnten Lösung von Zinnchlorür in Natronlauge.

b) Die Wismutsalze sind durch ihre leichte Hydrolysierbarkeit ausgezeichnet und gleichen hierin den später zu besprechenden Antimonisalzen. Ohne Hydrolyse sind normale Wismutsalze, wie z. B. Wismutnitrat,  $\text{Bi(NO}_3)_3$ , oder Wismutchlorid,  $\text{BiCl}_3$ , in Wasser nicht aufzulösen. Sie lösen sich nur klar auf in mit reichlich Mineralsäure versetztem Wasser, indem die Hydrolyse durch überschüssige Säure zurückgedrängt wird:  $\text{BiCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Bi(OH)Cl}_2 + \text{HCl}$ . Beim Verdünnen der mineral-sauren Lösung der Wismutsalze mit Wasser setzt die Hydrolyse unter Abscheidung von unlöslichem, basischem Salz wieder reichlich ein. Wenn man infolgedessen besonders eine mit wenig Mineralsäure versetzte Wismutchloridlösung in viel Wasser gibt, scheidet sich sofort eine intensive, weiße Fällung von basischem Salz aus. Noch deutlicher tritt diese Hydrolyse in Erscheinung bei dem Wismutjodid,  $\text{BiJ}_3$ . Dasselbe hydrolysiert sich außerordentlich leicht unter Bildung eines sehr intensiv gefärbten rotbraunen Oxyjodids, das sich sehr leicht bildet, wenn man eine stark mit Wasser verdünnte Wismutionenlösung mit einem Tropfen Jodkalium versetzt.

Man fälle sich eine Wismutnitratlösung zunächst mit Ammoniak, filtriere das gebildete Wismuthydroxyd ab, gebe den Niederschlag in ein Reagensglas und versetze tropfenweise mit soviel verdünnter Salzsäure, daß gerade Lösung des Niederschlages eintritt. Dann gieße man diese schwach salzsaure Lösung in ein Becherglas mit Wasser und beobachte die entstehende Trübung. Zu dieser stark verdünnten Wismutlösung setze man dann gleichzeitig einen Tropfen Jodkaliumlösung und beobachte die intensive Rotfärbung von Wismutoxyjodid.

**5. Kupfer.** a) Cupriionen sind leicht an ihrer intensiven Blaufärbung mit wässriger Ammoniaklösung zu erkennen. Sie bilden mit Ammoniak die komplexen Ionen  $\text{Cu(NH}_3)_4^{++}$ . Cuproionen geben

mit Ammoniak farblose  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ -Ionen, die durch Luftoxydation rasch in blaufarbte  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ -Ionen übergehen. Aus der Lösung derselben ist das Kupfer mit Schwefelwasserstoff leicht fällbar. Mit Cyankalium entstehen stabilere Komplexe unter Entfärbung der Kupferlösung, in welcher jetzt das Kupfer einwertig, als Cuprokupfer, vorhanden ist:  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 + 5 \text{KCN} = \text{K}_3\text{Cu}(\text{CN})_4 + 4 \text{NH}_3 + \text{CN} + \text{K}_2\text{SO}_4$ .

b) Eine empfindliche Reaktion auf Cupriionen ist auch die Fällung derselben mit Ferrocyankalium als braunes Ferrocyankupfer:  $2 \text{CuSO}_4 + \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 = \text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + 2 \text{K}_2\text{SO}_4$ .

Man versetze eine ganz verdünnte Kupfersulfatlösung, deren blaue Farbe kaum sichtbar ist, mit verdünntem Ammoniak und beobachte, wie sofort eine intensive Blaufärbung erscheint. Einen Teil dieser ammoniakalischen Kupferlösung versetze man mit Schwefelwasserstoffwasser und stelle die Fällbarkeit des Kupfers durch Schwefelwasserstoff trotz der Komplexbildung fest. Einen anderen Teil der ammoniakalischen Kupferlösung versetze man mit Cyankalium und beobachte die rasche Entfärbung der Lösung. Einen dritten Teil der ammoniakalischen Kupferlösung neutralisiere man mit etwas Mineralsäure und versetze mit Ferrocyankalium. Man vergleiche die Intensität der Ferrocyankaliumreaktion mit derjenigen der Blaufärbung durch Ammoniak.

c) Von den Salzen der Metalle der Kupfergruppe geben nur die des Kupfers eine Färbung der Phosphorsalz- und Boraxperle, und zwar entsteht in der Oxydationsflamme eine blau bis blaugrün gefärbte, in der Reduktionsflamme eine kupferrote Färbung, welche letztere durch Zinnzusatz verstärkt werden kann.

**6. Cadmium.** Cadmiumionen werden, da sonstige besondere Spezialreaktionen fehlen, stets durch ihre Fällbarkeit mit Schwefelwasserstoff, selbst aus cyankalischer Lösung, als gelbes Sulfid, wie bereits besprochen, nachgewiesen.

Die Trennung der Metalle der Kupfergruppe von denen der anderen Gruppen und voneinander findet sich in Tabelle IV.

## Die Metalle der Arsengruppe (Metalle der sauren Sulfide): Arsen, Antimon, Zinn.

Von den drei Metallen dieser Gruppe gehören die zwei typischen, das Arsen und das Antimon, der fünften Gruppe des periodischen Systems an. Das Arsen besitzt in seinen Verbindungen Ähnlichkeit mit dem Phosphor und tritt wie dieser in seinen Sauerstoffverbindungen drei- und fünfwertig auf, so daß die Arsenoxyde die Formel  $As_2O_3$  und  $As_2O_5$  haben. Das Antimon zeigt zwar dieselben Wertigkeiten, seine Oxyde sind ähnlich  $Sb_2O_3$  und  $Sb_2O_5$ , aber in seinen Verbindungen zeigt es schon bedeutende Ähnlichkeit mit dem unter ihm stehenden Wismut. Gemäß diesen Ähnlichkeiten gibt Arsen bei seiner Oxydation eine in Wasser lösliche arsenige Säure,  $H_3AsO_3$  bzw.  $HAsO_2$ , und leicht lösliche Arsensäure,  $H_3AsO_4$ , letztere genau wie die Phosphorsäure zusammengesetzt, während Antimon bei seiner Oxydation weiße unlösliche antimonige Säure,  $HSbO_2$ , und Antimonsäure,  $H_3SbO_4$  oder  $SbO(OH)_3$ , liefert, die äußerlich schon durch Unlöslichkeit in Wasser und Aussehen lebhaft an das Wismuthydrat erinnern. Aus der Stellung des Arsens im periodischen System über dem Antimon ergibt sich ohne weiteres, daß die Oxyde und Sulfide des Arsens stärker sauren Charakter haben als die gleichen Verbindungen des Antimons. Die Arsenoxyde und die Arsensulfide zeigen zwar auch geringen basischen Charakter, den geringsten unter den Oxyden und Sulfiden dieser Gruppe, die sich deutlich amphoter verhalten. Dieser saure sowohl als basische Charakter der Oxyde und Sulfide ist natürlich sehr gering, so daß einerseits bloß mit starken Säuren, andererseits nur mit starken Basen Salze gebildet werden. So entsteht z. B. aus Arsensäure und konzentrierter Salzsäure Arsenpentachlorid:  $H_3AsO_4 + 5 HCl = AsCl_5 + 4 H_2O$ , während dieselbe Arsensäure mit starken Basen, wie Natronlauge, auch stabile Alkalisalze bildet:  $H_3AsO_4 + 3 NaOH = Na_3AsO_4 + 3 H_2O$ . Diese mit starken Säuren oder mit starken Basen gebildeten Salze sind mit Wasser naturgemäß leicht hydrolytisch spaltbar. Infolge der Löslichkeit der Arsensäure aber fällt aus löslichen Arsenverbindungen durch Hydrolyse nichts aus. Dagegen fällt aus Lösungen der Antimonverbindungen, z. B. solchen von

$\text{SbCl}_5$  und  $\text{Na}_3\text{SbO}_4$ , beim Verdünnen mit Wasser die freie Antimon-  
säure bzw. das Antimonhydroxyd unlöslich, ähnlich wie das Wismut-  
hydroxyd, aus:  $\text{SbCl}_5 + 4\text{H}_2\text{O} = 5\text{HCl} + \text{SbO}(\text{OH})_3$  und  $\text{Na}_3\text{SbO}_4$   
 $+ 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{NaOH} + \text{SbO}(\text{OH})_3$ .

Das Zinn steht in der vierten Gruppe des periodischen Systems  
und tritt in seinen Verbindungen zwei- und vierwertig auf. Seine  
Oxyde sind also  $\text{SnO}$  und  $\text{SnO}_2$ . Dieselben besitzen ganz ähnlich wie  
die Oxyde des Arsens und Antimons amphoterer Charakter, d. h. sie  
lösen sich sowohl in starker Säure als in starker Lauge unter Salz-  
bildung auf. Doch überwiegt bei dem Zinn, vor allem in der Oxydul-  
stufe, der basische Charakter. Deshalb löst sich auch metallisches  
Zinn im Gegensatz zu metallischem Antimon leicht unter Wasser-  
stoffentwicklung in Salzsäure auf unter Bildung von Zinnchlorür:  
 $\text{Sn} + 2\text{HCl} = \text{SnCl}_2 + \text{H}_2$ . Die basischen Eigenschaften des Zinns  
sind indessen immerhin so gering, daß durch Verdünnen mit Wasser  
das Zinnchlorür leicht unter Ausfällung von unlöslichem Stannohydroxyd,  
 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ , hydrolysiert werden kann:  $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HCl} + \text{Sn}(\text{OH})_2$ .  
Bei der Oxydation des Zinns mit starker Salpetersäure entsteht das  
Hydroxyd des vierwertigen Zinns, ein unlöslicher, weißer Niederschlag,  
die Metazinnssäure,  $\text{H}_2\text{SnO}_3$ :  $\text{Sn} + 2\text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{SnO}_3 + \text{N}_2\text{O}_3$ . Dieses  
Stannihydroxyd, die Metazinnssäure, ist aber selbst durch konzentrierte  
Salzsäure nur schwer zu lösen.

Die Metalle der Arsengruppe bilden nach den eben erwähnten Aus-  
führungen folgende Ionen:

1. Kationen:  $\text{As}^{+++}$ ,  $\text{As}^{++++}$ ,  $\text{Sb}^{+++}$ ,  $\text{Sb}^{++++}$ ,  $\text{Sn}^{++}$ ,  $\text{Sn}^{++++}$ .
2. Anionen:  $\text{AsO}_3^{'''}$ ,  $\text{AsO}_4^{'''}$ ,  $\text{SbO}_3^{'''}$ ,  $\text{SbO}_4^{'''}$ ,  $\text{SnO}_2^{''}$ ,  $\text{SnO}_3^{''}$ .  

oder  
 $\text{AsO}_2'$

oder  
 $\text{SbO}_2'$

Die angeführten Kationen werden in saurer Lösung, die Anionen  
in alkalischer Lösung festzustellen sein. Da die Abscheidung und  
Trennung der Metalle der Arsengruppe vielfach in saurer Lösung ge-  
schieht, so gelangen meistens die Kationen der Metalle dieser Gruppe  
zur Reaktion.

Die Kationen der Metalle der Arsengruppe besitzen mit den Metallen  
der Kupfergruppe gemeinsam die Eigenschaft, daß ihre Sulfide in ver-  
dünnter Mineralsäure unlöslich sind und sie deshalb wie diese aus saurer  
Lösung mit Schwefelwasserstoff ausgefällt werden können. Die Sulfide

der Arsengruppe unterscheiden sich aber von denjenigen der Kupfergruppe vor allem dadurch, daß erstere als saure Sulfide alle in gelbem Schwefelammonium leicht unter Bildung von Sulfosalzen löslich sind. Diese Löslichkeit wird bei den einzelnen Sulfiden noch näher besprochen. Folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Sulfide und Hydroxyde der Arsengruppe.

| Fällungs-<br>mittel   | As <sup>+++</sup>                      | As <sup>++++</sup>                     | Sb <sup>+++</sup>                           | Sb <sup>++++</sup>                          | Sn <sup>++</sup>            | Sn <sup>++++</sup>  |
|---|--|--|---|---|-----------------------------|---|
| H <sub>2</sub> S  | As <sub>2</sub> S <sub>3</sub><br>gelb | As <sub>2</sub> S <sub>5</sub><br>gelb | Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub><br>orangerot | Sb <sub>2</sub> S <sub>5</sub><br>orangerot | SnS<br>dunkel-<br>braun     | SnS <sub>2</sub><br>gelb                                    |
| NaOH<br>oder<br>NH <sub>4</sub> OH<br>oder<br>Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | kein<br>Nieder-<br>schlag              | kein<br>Nieder-<br>schlag              | SbOOH<br>weiß                               | H <sub>3</sub> SbO <sub>4</sub><br>weiß     | Sn(OH) <sub>2</sub><br>weiß | Sn(OH) <sub>4</sub><br>bzw.<br>SnO(OH) <sub>2</sub><br>weiß |

## 1. Die Sulfide.

**1. Die Arsensulfide.** Die beiden Arsensulfide As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> sind gelbe Fällungen, die äußerlich sich durch nichts unterscheiden. Das Arsentrisulfid, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, entsteht sehr leicht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine salzsaure Lösung von arseniger Säure, in der infolge Bildung von Arsenrichlorid, AsCl<sub>3</sub>, genügend As<sup>+++</sup>-Ionen vorhanden sind. In rein wässriger Lösung der arsenigen Säure bleibt das gebildete Arsentrisulfid kolloidal in Lösung, indem es dieselbe opalgelb färbt. Bei Zusatz von Säure oder Salz fällt es aber aus. Viel schwieriger als das dreiwertige Arsen ist das fünfwertige mit Schwefelwasserstoff auszufällen. Nur in einer eiskalten, stark salzsauren Lösung von Arsensäure oder einem Arseniat ist durch dauerndes Einleiten von Schwefelwasserstoff reines Pentasulfid, As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, auszufällen. In einer warmen und schwach salzsauren Lösung von Arsensäure fällt zuerst mit Schwefelwasserstoff fast nichts aus. Es entsteht nur eine milchige Trübung von Schwefel, da in einer solchen Lösung die Konzentration der fünfwertigen As<sup>++++</sup>-Ionen sehr gering ist und außerdem der eingeleitete Schwefelwasserstoff zur Reduktion der Arsensäure verwendet wird. Erst in dem Maße, wie aus letzterer arsenige Säure gebildet wird,

was ziemlich langsam vor sich geht, fällt das Arsen als Arsentrisulfid aus:  $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{S} = \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{S}$  und  $\text{H}_3\text{AsO}_3 + 3\text{HCl} = \text{AsCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  und  $2\text{AsCl}_3 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{As}_2\text{S}_3 + 6\text{HCl}$ . Der ausfallende Niederschlag besteht also aus einem Gemenge von Arsentrisulfid und Schwefel.

Die Arsensulfide  $\text{As}_2\text{S}_3$  und  $\text{As}_2\text{S}_5$  besitzen, wie bereits erwähnt, die sauersten Eigenschaften von den Sulfiden dieser Gruppe. Sie lösen sich in starken Mineralsäuren, wie z. B. in konzentrierter Salzsäure, nicht auf. Mit rauchender Salpetersäure oder Königswasser sind sie zu Arsensäure und Schwefelsäure oxydierbar:  $\text{As}_2\text{S}_3 + 10\text{Cl} + 8\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 3\text{S} + 10\text{HCl}$  und  $\text{S} + 6\text{Cl} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{HCl}$ . Dagegen besitzen die Arsensulfide zum Unterschied von den Sulfiden des Antimons und Zinns eine ausgezeichnete Löslichkeit in basischen Lösungsmitteln. Sie lösen sich nicht nur wie diese in Schwefelammonium auf, sondern auch spielend leicht in Kalilauge und sogar in Ammoniumcarbonat. In farbloser Schwefelammoniumlösung werden die Ammoniumsalze der sulfarsenigen und Sulfarsen-Säure gebildet:  $\text{As}_2\text{S}_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{S} = 2(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_3$  und  $\text{As}_2\text{S}_5 + 3(\text{NH}_4)_2\text{S} = 2(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ . In gelbem Schwefelammonium aber, das meistens das am Platz stehende Reagens ist, bildet sich infolge des Polysulfidgehaltes desselben, der das Trisulfid in das Pentasulfid verwandelt, nach der letzten Gleichung stets Ammoniumsulfarsenat. Beim Auflösen mit Kalilauge oder Natronlauge entsteht neben sulfarsenigsaurem und sulfarsensaurem Alkali noch arsenigsaures und arsensaures Alkali:  $2\text{As}_2\text{S}_3 + 4\text{NaOH} = 3\text{NaAsS}_2 + \text{NaAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  und  $4\text{As}_2\text{S}_5 + 24\text{NaOH} = 3\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 5\text{Na}_3\text{AsS}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ . Ganz analog verläuft die Auflösung der Arsensulfide in wässrigem Ammoniak und wässrigem Ammoniumcarbonat beim Erwärmen:  $\text{As}_2\text{S}_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = (\text{NH}_4)_3\text{AsS}_3 + (\text{NH}_4)_3\text{AsO}_3 + 3\text{CO}_2$  und  $4\text{As}_2\text{S}_5 + 12(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = 5(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4 + 3(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4 + 12\text{CO}_2$ . Aus diesen sämtlichen Auflösungen der Arsensulfide in den genannten basischen Lösungsmitteln scheidet verdünnte Mineralsäure die Sulfide wieder ab, aus der Lösung in Schwefelammonium unter Schwefelwasserstoffentwicklung, da die zuerst gebildete sulfarsenige bzw. Sulfarsen-Säure nicht beständig ist:  $2(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_3 + 6\text{HCl} = 6\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_3\text{AsS}_3$  und  $2\text{H}_3\text{AsS}_3 = 3\text{H}_2\text{S} + \text{As}_2\text{S}_3$ ;  $2(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4 + 6\text{HCl} = 6\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_3\text{AsS}_4$  und  $2\text{H}_3\text{AsS}_4 = 3\text{H}_2\text{S} + \text{As}_2\text{S}_5$ .

**2. Die Antimonsulfide.** Die beiden Antimonsulfide  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  und  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  sind ganz analoger Konstitution wie die Arsensulfide. Sie besitzen, trotzdem das Antimon im erstgenannten drei-, im zweiten fünfwertig ist, dieselbe orangefarbene Farbe. Sie bilden sich leicht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die salzsauren Lösungen von antimoniger und Antimonsäure, da infolge der geringen sauren Eigenschaften derselben reichlichere Konzentrationen an  $\text{Sb}^{+++}$ - und  $\text{Sb}^{++++}$ -Ionen in diesen Lösungen vorhanden sind:  $\text{HSbO}_2 + 3 \text{HCl} \rightleftharpoons \text{SbCl}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_3\text{SbO}_4 + 5 \text{HCl} \rightleftharpoons \text{SbCl}_5 + 4 \text{H}_2\text{O}$ . Die ausfallenden Sulfide besitzen nicht ganz so stark saure, dafür aber stärkere basische Eigenschaften als die Arsensulfide. Sie lösen sich zwar wie die letzteren noch in Schwefelammonium und Alkalilauge nach ähnlicher Reaktion auf wie diese, aber sie lösen sich nicht mehr in Ammoniumhydroxyd und fast gar nicht mehr in Ammoniumcarbonat auf. Bei der Auflösung der Antimonsulfide in farblosem Schwefelammonium entstehen die Ammoniumsalze der sulfantimonigen und Sulfantimon-Säure, während im gelben Schwefelammonium nur die Ammoniumsalze der Sulfantimonsäure entstehen:  $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3 (\text{NH}_4)_2\text{S} = 2 (\text{NH}_4)_3\text{SbS}_3$  und  $\text{Sb}_2\text{S}_5 + 3 (\text{NH}_4)_2\text{S} = 2 (\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ . Mit Alkalilauge bildet sich beim Auflösen der Antimonsulfide analog wie bei den Arsensulfiden neben sulfantimonigsaurem und sulfantimonsaurem Alkali noch antimonigsaures und antimonsaures Alkali:  $2 \text{Sb}_2\text{S}_3 + 4 \text{KOH} = 3 \text{KSbS}_2 + \text{KSbO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$  und  $4 \text{Sb}_2\text{S}_5 + 24 \text{KOH} = 5 \text{K}_3\text{SbS}_4 + 3 \text{K}_3\text{SbO}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$ . Mineralsäure, wie z. B. verdünnte Salzsäure, scheidet aus den genannten Lösungen die Sulfide wieder aus, da die sulfantimonige und Sulfantimon-Säure bei Zimmertemperatur zerfällt:  $2 \text{KSbS}_2 + 2 \text{HCl} = 2 \text{KCl} + 2 \text{HSbS}_2$  und  $2 \text{HSbS}_2 = \text{H}_2\text{S} + \text{Sb}_2\text{S}_3$ ;  $2 \text{K}_3\text{SbS}_4 + 6 \text{HCl} = 2 \text{H}_3\text{SbS}_4 + 6 \text{KCl}$  und  $2 \text{H}_3\text{SbS}_4 = \text{Sb}_2\text{S}_5 + 3 \text{H}_2\text{S}$ . Im Gegensatz zu den Arsensulfiden lösen sich aber die Antimonsulfide in kochender starker Salzsäure auf unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Bildung von Trichlorid:  $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 6 \text{HCl} = 2 \text{SbCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{S}$  und  $\text{Sb}_2\text{S}_5 + 6 \text{HCl} = 2 \text{SbCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{S} + 2 \text{S}$ .

**3. Die Zinnsulfide.** Die beiden Zinnsulfide, das Stannosulfid,  $\text{SnS}$ , und das Stannisulfid,  $\text{SnS}_2$ , unterscheiden sich schon äußerlich durch ihre Farbe. Das Stannosulfid ist dunkelbraun und das einzige dunkel gefärbte Sulfid dieser Gruppe. Es zeigt durch diese Färbung

schon seine größere Zugehörigkeit zu den basischen Sulfiden der Kupfergruppe an. Das Stannisulfid dagegen ist hellgelb gefärbt. Beide Sulfide bilden sich leicht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in salzsaure Stanno- bzw. Stannilösungen. Nur das Stannosulfid fällt in einer Lösung, die reichlich Salzsäure enthält, schlecht und oft gar nicht aus. Das Stannosulfid besitzt von den Sulfiden dieser Gruppe die geringsten sauren und die stärksten basischen Eigenschaften. Es löst sich zum Unterschied von sämtlichen anderen Sulfiden dieser Gruppe nicht in farblosem Schwefelammonium, auch nicht in anderen basischen Substanzen auf. Nur in gelbem Schwefelammonium, worin es durch den vorhandenen Schwefel des Polysulfids leicht zu Stannisulfid oxydiert wird, löst es sich auf, weil sich das gebildete Stannisulfid darin löst:  $\text{SnS} + (\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{S} = (\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$ . Aus dieser Lösung fällt mit Salzsäure naturgemäß dann aber nicht mehr das braune Stannosulfid, sondern das gelbe Stannisulfid aus:  $(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3 + 2 \text{HCl} = 2 \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{SnS}_3$  und  $\text{H}_2\text{SnS}_3 = \text{SnS}_2 + \text{H}_2\text{S}$ . Dagegen löst sich das Stannosulfid spielend leicht bereits in der Kälte in konzentrierter Salzsäure auf und zeigt damit deutlich seinen basischen Charakter:  $\text{SnS} + 2 \text{HCl} = \text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$ . Das Stannisulfid,  $\text{SnS}_2$ , dagegen besitzt ungefähr die Basizität wie die Antimonsulfide. Es löst sich wie diese nicht in Ammoniumcarbonat und Ammoniumhydroxyd, dagegen sehr leicht in gelbem und farblosem Schwefelammonium auf, unter Bildung von Ammoniumsalzen der Sulfozinnensäure:  $\text{SnS}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{S} = (\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$ . Aus dieser Auflösung fällt Salzsäure infolge der Unbeständigkeit der freien Sulfozinnensäure wieder, wie erwähnt, das Zinnsulfid unter Schwefelwasserstoffentwicklung aus. Ähnlich wie die Antimonsulfide löst sich auch das Stannisulfid in warmer, starker Salzsäure auf unter Bildung von Stannichlorid:  $\text{SnS}_2 + 4 \text{HCl} = \text{SnCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{S}$ .

In sechs Reagensgläsern stelle man sich die salzsauren Lösungen von arseniger Säure, Arsensäure, antimoniger Säure, Antimonpentachlorid, Stanno- und Stannichlorid bereit und versetze sie mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser. Man beobachte, wie in sämtlichen Lösungen rasch eine Fällung der Sulfide eintritt, nur in der Lösung der Arsensäure nicht. Man fälle diese letztere Lösung in einem kleinen Kölbchen in der Wärme durch dauerndes Einleiten von Schwefelwasserstoffgas. Die erhaltenen Sulfide dekantiere man einige Male und schüttele einen Teil von ihnen jeweils mit farblosem, dann mit gelbem Schwefelammonium. Das farblose Schwefelammonium bereite man sich so, daß man 50 ccm verdünnte Ammoniaklösung mit Schwefelwasserstoffgas in einem kleinen Kölbchen sättigt und das so gebildete Ammonium-

sulphydrat,  $\text{NH}_4\text{SH}$ , durch Zugabe weiterer 50 ccm derselben Ammoniaklösung in Ammoniumsulfid verwendet:  $\text{NH}_4\text{SH} + (\text{NH}_4)\text{OH} = (\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ . Man beobachte, wie mit dieser farblosen Schwefelammoniumlösung alle Sulfide mit Ausnahme des Stannosulfids, mit gelb gefärbtem Schwefelammonium alle Sulfide ausnahmslos in Lösung gehen. Aus den erhaltenen Lösungen fälle man durch Zugabe von Salzsäure die Sulfide wieder aus. Man stelle fest, daß aus der Lösung des Stannosulfids nunmehr gelbes Stannisulfid ausfällt. Dann stelle man weiter fest, daß nur die Arsensulfide sich in Ammoniak und Ammoniumcarbonatlösung beim Erwärmen auflösen und beobachte ferner die Löslichkeit der Arsen- und Antimonsulfide in starker Natronlauge in der Wärme. Dann untersuche man die Löslichkeit in Salzsäure, beobachte wie spielend leicht das Stannosulfid sich darin löst, schwieriger Stannisulfid und die Antimonsulfide, während Arsensulfid selbst in konzentrierter Salzsäure unlöslich bleibt.

## 2. Die Hydroxyde.

**1. Die arsenige Säure und die Arsensäure.** Beim Versetzen einer Lösung von Arsenchlorür,  $\text{AsCl}_3$ , und Arsenpentachlorid,  $\text{AsCl}_5$ , mit Alkalilauge, Ammoniak oder Soda entsteht, wie in der Tabelle angegeben, kein Niederschlag. Wohl bilden sich aus den Chloriden des Arsens die entsprechenden Hydroxyde, und zwar arsenige Säure und Arsensäure:  $\text{AsCl}_3 + 3 \text{NaOH} = \text{H}_3\text{AsO}_3 + 3 \text{NaCl}$  und  $\text{AsCl}_5 + 5 \text{NaOH} = \text{H}_3\text{AsO}_4 + 5 \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ . Sowohl aber die arsenige Säure wie die Arsensäure sind in Wasser löslich und erst recht löslich in einem Überschuß des alkalischen Reagens unter Bildung von löslichen Alkalisalzen bzw. Ammoniumsalzen:  $\text{H}_3\text{AsO}_3 + 3 \text{NaOH} = \text{Na}_3\text{AsO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 3 \text{NaOH} = \text{Na}_3\text{AsO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$ . Infolge dieses Verhaltens gehen arsenige Säure und Arsensäure bei der Herstellung einer Sodaabkochung zur Prüfung auf Säuren als Natriumsalze in Lösung.

**2. Die Antimonhydroxyde.** Die Antimonhydroxyde sind zum Unterschied von den Arsenhydroxyden in Wasser unlöslich, dagegen in Alkalilauge wie diese löslich unter Bildung von löslichem Alkalisalz. Infolgedessen entstehen durch basische Fällungsmittel, wie Natronlauge, wässriges Ammoniak und Soda, in einer Antimonchlorürlösung sowohl als in einer Antimonchloridlösung weiße Fällungen von antimoniger Säure und Antimonsäure:  $\text{SbCl}_3 + 3 \text{KOH} = \text{SbOOH} + 3 \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SbCl}_5 + 5 \text{NaOH} = \text{H}_3\text{SbO}_4 + 5 \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ . Mit reichlichem Überschuß von Alkali, nicht aber von Ammoniak oder Soda, findet dann

Wiederauflösung dieser Fällungen statt:  $\text{SbOOH} + \text{KOH} = \text{SbOOK} + \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_3\text{SbO}_4 + 3 \text{NaOH} = \text{Na}_3\text{SbO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$ . Die Antimonhydroxyde lösen sich auch leicht in Weinsäure auf, unter Bildung komplexer Verbindungen. Der Brechweinstein,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{K}(\text{SbO})$ , Kalium-Antimonyl-Tartrat, ist eine solche lösliche komplexe Verbindung mit dreiwertigem Antimon. Die eben beschriebene Löslichkeit in Säuren, Laugen und ammoniakalischer Weinsäure ist nur bei frisch gefällten Antimonhydroxyden vorhanden. Sind diese durch Stehen „gealtert“, scharf getrocknet oder geglüht, bei welcher letzterer Operation sie schließlich in Antimontetroxyd,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ , übergehen, so ist nur nach den Aufschlußmethoden, wie sie bei den Zinnoxiden beschrieben sind (S. 118), Lösung derselben zu erzielen. Die bei der Oxydation von metallischem Antimon mit konzentrierter Salpetersäure entstehende unlösliche Antimonsäure verhält sich ähnlich wie die Metazinnsäure (S. 118).

**3. Die Zinnhydroxyde.** Das Stannohydroxyd oder Zinnhydroxydul,  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ , sowohl als das Stanni- oder Zinnoxidhydroxyd,  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ , sind in Wasser unlöslich und entstehen ebenso wie die Antimonhydroxyde leicht durch Fällen einer Zinnchlorür- bzw. Zinntetrachloridlösung. Beide Hydroxyde besitzen wie die Antimonhydroxyde amphoterer Charakter. Sie lösen sich vor allem in Salzsäure wieder auf zu den entsprechenden Chloriden, lösen sich aber auch in Alkalilaugen auf unter Bildung von Alkalisalzen, den Stanniten und Stannaten:  $\text{SnCl}_2 + 2 \text{NaOH} = 2 \text{NaCl} + \text{Sn}(\text{OH})_2$  und  $\text{SnCl}_4 + 4 \text{NaOH} = \text{Sn}(\text{OH})_4 + 4 \text{NaCl}$ , sowie:  $\text{Sn}(\text{OH})_2 + 2 \text{KOH} = \text{Sn}(\text{OK})_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Sn}(\text{OH})_4 + 2 \text{KOH} = \text{K}_2\text{SnO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ . In überschüssigem Ammoniak und überschüssiger Sodalösung sind die Zinnhydroxyde unlöslich. Erwähnenswert ist noch, daß in starker Alkalilauge das Stannit sich in die Seitenstufen spaltet unter Abscheidung von metallischem Zinn:  $2 \text{Sn}(\text{OK})_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{SnO}_3 + \text{Sn} + 2 \text{KOH}$ .

Man versetze in sechs Reagensgläsern salzsaure Lösungen von Arsenchlorür, von Arsensäure, Antimonchlorür, Antimonpentachlorid, Zinnchlorür und Zinntetrachlorid oder Natriumstannichlorid tropfenweise mit Natronlauge und beobachte, wie bloß in den Antimon- und Zinnlösungen Fällung erfolgt. Man löse dann die entstandenen Fällungen mit einem Überschuß von Lauge auf. Man fälle noch einmal eine Zinnchlorürlösung mit konzentrierter Natronlauge, löse mit einem Überschuß letzterer das Hydroxyd auf und beobachte, daß beim Erhitzen sich metallisches Zinn abscheidet. Ferner fälle man wieder in sechs Reagensgläsern die angeführten Lösungen einmal mit Ammo-

niumhydroxyd, ein anderes Mal mit Sodalösung und beobachte die Entstehung der nämlichen Niederschläge wie bei Verwendung von Natronlauge, stelle aber ihre Unlöslichkeit in einem Überschuß von Ammoniak und Sodalösung fest, selbst beim Erwärmen.

Eine besondere Modifikation von Stannihydroxyd ist die sogenannte **Metazinnsäure**, die bei der Oxydation von metallischem Zinn mit starker Salpetersäure entsteht. Sie unterscheidet sich von dem aus Stannilösungen frisch gefällten Hydroxyd durch ihre große Reaktionsträgheit; sie löst sich in verdünnter Alkalilauge nicht auf und geht beim Kochen mit verdünnter Salzsäure nicht in Lösung. Mit konzentrierter Lauge und konzentrierte Salzsäure längere Zeit gekocht, geht diese dichte und oberflächenarme Form des Stannihydroxyds dagegen unter Aufquellen allmählich über in eine solche, die sich in verdünnter Lauge und verdünnter Säure auflöst unter schließlicher Bildung von Stannat bzw. Chlorid.

Andererseits entstehen der Metazinnsäure ähnliche, reaktionsträge Zinnoxidhydrate durch „Altern“ der frischen Fällungen von löslichem Stannihydroxyd. Letzteres geht beim Verweilen in der Lösung, aus der es gefällt wurde, rascher beim Kochen mit Wasser oder wässrigen Lösungen in eine schwer lösliche Fällung über. In Stannilösungen durch Hydrolyse entstandenes Stannihydroxyd ( $\text{SnCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Sn}(\text{OH})_4 + 4\text{HCl}$ ) ist darin kolloidal in Lösung und kann, besonders nach längerem Stehen der Zinnlösung, mit Schwefelsäure oder Alkalisulfat ausgeflockt werden, zeigt dann aber ähnliche Reaktionsträgheit wie Metazinnsäure. Am schwierigsten in Reaktion und damit in Lösung zu bringen ist das ganz entwässerte Oxyd, das Zinndioxyd,  $\text{SnO}_2$ . Es gelingt dies nur durch trockenes Erhitzen bzw. Schmelzen:

1. Mit Ätzalkalien:  $\text{SnO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{SnO}(\text{ONa})_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Das verwendete Ätzalkali oder Ätznatron wird in einem Silbertiegel, der wieder in einem Nickel- oder Porzellantiegel steht, durch schwaches Erhitzen entwässert und dann das aufzuschließende Zinndioxyd bis zur Auflösung zu Stannat damit geschmolzen. Letzteres kann mit Wasser dann gelöst werden.

2. Mit Soda und Schwefel:  $2\text{SnO}_2 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 9\text{S} = 2\text{Na}_2\text{SnS}_3 + 3\text{SO}_2 + 2\text{CO}_2$ . Der Aufschluß geschieht durch allmähliches Erhitzen des Zinndioxyds mit der je dreifachen Menge kalzinierter Soda und Schwefel im bedeckten Porzellantiegel über einem Bunsenbrenner.

3. Mit Cyankalium:  $\text{SnO}_2 + 2\text{KCN} = 2\text{KCNO} + \text{Sn}$ . In geschmolzenes Cyankali trägt man das Zinndioxyd ein, das zu Metall reduziert wird. Da das metallische Zinn bei  $232^\circ$  schmilzt, so erhält man einen Regulus, der leicht in Salzsäure löslich ist.

In einer kleinen Porzellanschale führe man ein Stückchen metallisches Zinn durch Erwärmen mit konzentrierter Salpetersäure in Metazinnsäure über. Nach dem Auswaschen der Salpetersäure koche man die weiße Fällung mit konzentrierter Salzsäure und beobachte, wie sie sich erst löst, nachdem man die Säure teilweise abgossen und Wasser zugefügt hat. Ferner mische man eine kleine Menge der erhaltenen unlöslichen Metazinnsäure mit kalzinierter Soda und Schwefel, erhitze zunächst das Gemisch mit ganz kleiner Flamme und schließlich stärker über dem Bunsenbrenner, bis sämtlicher überschüssiger Schwefel vertrieben ist. Nach dem Erkalten überzeuge man sich von der vollkommenen Löslichkeit der Schmelze in Wasser. Aus der wässrigen Lösung fälle man durch verdünnte Salzsäure gelbes Stannisulfid aus.

### Sonderreaktionen der Metalle der Arsengruppe.

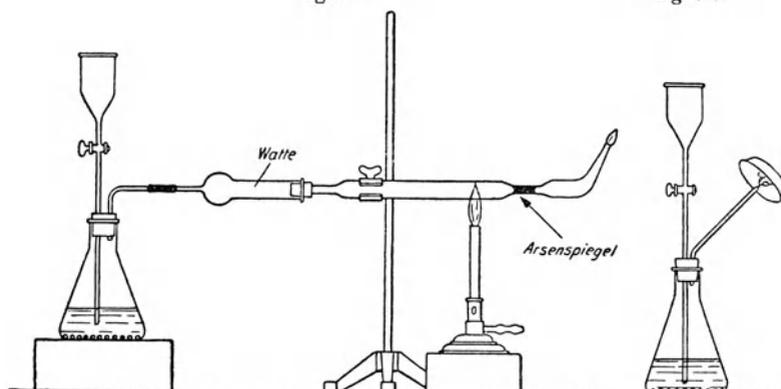
1. **Arsen.** Infolge der Giftigkeit des Arsens hat die Toxikologie eine Anzahl Methoden ausgearbeitet, um selbst außerordentlich kleine Mengen von Arsen nachzuweisen. Diese Methoden sind in ihren Grundzügen den nachfolgend beschriebenen gleich, doch sind diese für toxikologische Zwecke noch weiter verfeinert worden.

a) **Liebig-Marsh-Probe.** Die empfindlichste Prüfung auf Arsen kann durch diese Probe geschehen, welche darauf beruht, daß die Arsenverbindungen in Arsenwasserstoff,  $\text{AsH}_3$ , übergeführt werden, der leicht flüchtig und in der Glühhitze in seine Elemente, Arsen und Wasserstoff, spaltbar ist. Das entstehende metallische Arsen setzt sich in Gestalt eines glänzenden Metallspiegels hinter der Erhitzungsstelle ab. Die Überführung der Arsenverbindungen in Arsenwasserstoff geschieht dadurch, daß man in ein wasserstoffentwickelndes Gemisch von Zink und verdünnter, reiner, d. h. arsenfreier Schwefelsäure die auf Arsen zu prüfende Substanz gibt. Liegt z. B. in derselben arsenige Säure vor, so wird dieselbe zunächst zu Arsen reduziert, das sich sofort mit dem reichlich vorhandenen Wasserstoff zu Arsenwasserstoff,  $\text{AsH}_3$ , verbindet:  $\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 = 2\text{As} + 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{As} + 3\text{H} = \text{AsH}_3$ . Dieser Arsenwasserstoff wird mit dem überschüssigen Wasserstoff durch ein Gasableitungsrohr zunächst durch ein mit Watte gefülltes Rohr, gegebenenfalls auch noch über etwas trockenes Chlorcalcium und dann

durch eine durch Ausziehen mehrfach verjüngte Röhre geschickt (Fig. 7a). Beim Erhitzen vor einer verjüngten Stelle setzt die Abscheidung von metallischem Arsen in Gestalt eines Spiegels sofort ein, zugleich beobachtet man, wie die Flamme des dem Ende der Röhre entströmenden und angezündeten Wasserstoffs sich fahlblau färbt und bei reichlichen Mengen von Arsen weiße, knoblauchartig riechende Dämpfe sich aus ihr entwickeln. Der Arsenwasserstoff verbrennt darin mit atmosphärischem Sauerstoff zu Wasser und arseniger Säure, die als weißer Rauch ent-

Fig. 7 a.

Fig. 7 b.



weicht. Bringt man aber eine kalte Porzellanschale in die Flamme, so schlägt sich daran metallisches Arsen nieder, da die Temperatur der Wasserstoffflamme eine vollkommene Spaltung des Arsenwasserstoffs in seine Elemente, Arsen und Wasserstoff, bewirkt. Durch die rasche Abkühlung an der Porzellanschale wird nämlich die Verbrennung des Arsens verhindert, so daß es sich als braunschwarzes Metall auf der Schale niederschlägt. Es kann leicht als metallisches Arsen charakterisiert werden durch seine Löslichkeit in unterchlorigsaurem Natron,  $\text{NaClO}$ , welches das Metall zu löslicher Arsensäure oxydiert:  $2 \text{As} + 5 \text{NaClO} + 3 \text{H}_2\text{O} = 5 \text{NaCl} + 2 \text{H}_3\text{AsO}_4$ . Diese Auflösung der Arsensäure kann nach Zerstörung des überschüssigen unterchlorigsauren Natrons nach dem Erwärmen mit schwefliger Säure und Salzsäure mit Schwefelwasserstoff unter Bildung von gelbem Arsentrisulfid,  $\text{As}_2\text{S}_3$ , gefällt werden.

Zu dieser Prüfung auf Arsen im Marshapparat ist es notwendig, daß die auf Arsen zu prüfende Lösung möglichst frei von Schwefel, von Chloriden, von Oxydationsmitteln, von Quecksilberverbindungen und organischen Substanzen ist. Am besten geeignet sind die Arsensulfide, in welche man ja durch Behandeln mit entsprechenden Oxydations- und Lösungsmitteln die übrigen Arsenverbindungen, z. B. die Arsensulfide überführen kann. Zur Feststellung des Arsens in einer normalen qualitativen Analyse genügt es meistens, in einem kleinen Erlenmeyerkolben (Fig. 7b) mit Zink und Schwefelsäure und der zu untersuchenden Substanz Arsenwasserstoff zu entwickeln und denselben durch die Bildung von Arsenflecken auf einer kalten Porzellanschale nachzuweisen.

Man scheidet aus einer Arsenlösung mit Schwefelwasserstoff Arsensulfid ab, löse dasselbe in Kalilauge auf und oxydiere mit Wasserstoffsuperoxyd das Arsen zu Arsensäure und den vorhandenen Schwefel zu Schwefelsäure. Nach dem Verkochen des überschüssigen Wasserstoffsuperoxyds benutze man die Lösung zu der eben beschriebenen Marshprobe. Man verwende dazu ein Erlenmeyerkölbchen von etwa 200 ccm Inhalt mit einem doppelt durchbohrten Kork. Durch die eine Öffnung desselben führe man einen kleinen Tropftrichter, dessen Spitze bis fast zum Boden in die dort befindliche Schwefelsäure mit Zink reicht. Durch die andere Bohrung führe man eine Gasableitungsröhre, deren äußeres Ende zu einer Spitze ausgezogen ist, aus welcher der Wasserstoff ausströmt. Man halte ein kleines Reagensglas einige Minuten lang über die Spitze, bis es sich mit Wasserstoff gefüllt hat, nähere es einer Gasflamme, um festzustellen, ob der Wasserstoff ruhig abbrennt und rein ist. Erst wenn dies der Fall ist, zünde man den ausströmenden Wasserstoff an, füge dann durch den Tropftrichter die arsenhaltige Lösung in den Kolben und halte eine Porzellanschale mit der Innenfläche in die Wasserstoffflamme. Die entstehenden Arsenflecken werden, wie oben beschrieben, gelöst und in  $\text{As}_2\text{S}_3$  übergeführt.

b) Die Gutzeitsche Probe beruht auf der Reaktion von Arsenwasserstoff,  $\text{AsH}_3$ , mit festem Silbernitrat unter Bildung einer intensiven Gelbfärbung, die mit Wasser schwarz wird. Arsenwasserstoff und festes Silbernitrat bilden Arsensilber,  $\text{AsAg}_3$ , das mit überschüssigem Silbernitrat eine Doppelverbindung bildet:  $6 \text{AgNO}_3 + \text{AsH}_3 = \text{AsAg}_3 + 3 \text{AgNO}_3 + 3 \text{HNO}_3$ . Die gebildete Doppelverbindung wird von Wasser unter Abscheidung von schwarzem Silber hydrolytisch gespalten:  $\text{AsAg}_3 \cdot 3 \text{AgNO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{As}(\text{OH})_3 + 3 \text{HNO}_3 + 6 \text{Ag}$ . Diese Arsenprobe ist zwar scharf, aber deshalb nicht unbedingt zuverlässig, weil sowohl Phosphorwasserstoff wie Antimonwasserstoff als auch

Schwefelwasserstoff mit Silbernitrat ähnliche Reaktionen eingehen. Der Arsenwasserstoff wird ähnlich wie bei der Marshprobe am besten in einem Reagensglase mit einem wasserstoffentwickelnden Gemisch von Zink und Schwefelsäure und der zugegebenen arsenhaltigen Lösung entwickelt.

Man gebe in ein Reagensglas ein Stückchen granuliertes Zink mit verdünnter Schwefelsäure und eine Spur fester arseniger Säure, schiebe einen Pfropfen aus Asbestwolle oder Watte in den oberen Teil des Reagensglases zum Zurückhalten von verschäumter Säure und spanne über die Reagensglasöffnung Filtrierpapier, auf das man etwas pulverisiertes, angefeuchtetes Silbernitrat gelegt hat. Man beobachte die zuerst auftretende Gelbfärbung, sowie die Schwarzfärbung bei Zutropfen von Wasser zum Silbernitrat.

c) Die Bettendorfsche Probe beruht auf der Reduktion von Arsentrichlorid durch Zinnchlorür zu braunem, elementarem Arsen:  $2 \text{AsCl}_3 + 3 \text{SnCl}_2 = 3 \text{SnCl}_4 + 2 \text{As}$ . Die zu prüfende Arsenlösung muß zur Bildung des zur Reaktion nötigen Arsentrichlorids stark salzsauer sein. Sie geht in verdünnter salzsaurer Lösung nicht vor sich und in stärkerer Salzsäure um so rascher, je konzentrierter die Lösung an Salzsäure ist. Die Reaktion ist außerordentlich scharf, wenn auch nicht ganz so empfindlich wie die Liebig-Marsh-Probe.

Man gebe in ein Reagensglas etwas festes Zinnchlorür und löse es in 1 ccm konzentriertester Salzsäure auf. Dann füge man einen Tropfen einer verdünnten salzsauren Lösung von arseniger Säure zu und erwärme etwas. Man beobachte die zuerst eintretende braune Färbung, die allmählich in eine schwarze Fällung übergeht.

d) Mit Soda auf der Kohle erhitzt geben Arsenverbindungen metallisches Arsen, das, wie bereits bei der Liebig-Marshschen-Probe erwähnt, unter Verbreitung von Knoblauchgeruch verbrennt. An diesem Geruch sind die Arsenverbindungen in der Vorprüfung auf Kohle bereits leicht zu erkennen.

Man erhitze auf der Holzkohle etwas arsenige Säure mit kalzinierter Soda mit der Lötrohrflamme, beobachte die sich entwickelnden weißen Dämpfe und den typischen Arsengeruch.

e) Die folgenden Reaktionen sind solche, die erkennen lassen, ob Arsen Säure oder arsenige Säure vorliegt. Sie können also dazu dienen, festzustellen, in welcher Oxydationsstufe das Arsen vorliegt, ob als dreiwertiges oder fünfwertiges Arsen.

α) Mit Silbernitrat geben sowohl die Salze der arsenigen Säure als die Salze der Arsensäure charakteristisch gefärbte unlösliche Silber-

salze. Das Silberarsenit,  $\text{As}(\text{OAg})_3$ , ist gelb, das Silberarsenat,  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$ , schokoladebraun gefärbt:  $\text{As}(\text{OK})_3 + 3\text{AgNO}_3 = 3\text{KNO}_3 + \text{As}(\text{OAg})_3$  und  $\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 3\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_3\text{AsO}_4 + 3\text{NaNO}_3$ . Die Fällung muß in neutraler Lösung geschehen, da das Silberarsenit ebenso wie das Silberarsenat in Säuren sowohl als in wässrigem Ammoniak löslich ist. Die zu prüfende Arsenlösung muß also jeweils genau, am besten mit Ammoniak, neutralisiert werden. Ist die Lösung chloridhaltig, so fällt man in salpetersaurer Lösung mit überschüssigem Silbernitrat die Chlorionen als Chlorsilber aus und neutralisiert dann vorsichtig das Filtrat mit verdünntem Ammoniak.

Man gebe in zwei Reagensgläser je einen Tropfen alkalischer arsenige Säure- und Arsenatlösung, säure mit Salpetersäure schwach an, füge überschüssiges Silbernitrat hinzu und überschichte dann die Lösung vorsichtig mit verdünntem Ammoniak. Man beobachte an der Grenzfläche der Flüssigkeiten die gelbe bzw. schokoladebraune Fällung.

β) Drei- und fünfwertiges Arsen können weiter durch ihr Verhalten gegen Jodlösung von einander unterschieden werden. Arsenige Säure oxydiert sich durch Jodlösung unter Entfärbung dieser zu Arsensäure:  $\text{As}(\text{OH})_3 + 2\text{J} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AsO}(\text{OH})_3 + 2\text{JH}$ . In saurer Lösung aber verläuft der Prozeß um so unvollständiger, je mehr Mineralsäure zugegen ist. Bei Anwesenheit geringer Mengen arseniger Säure ist die Entfärbung von Jod dann schwer oder überhaupt nicht festzustellen. Man muß infolgedessen die Oxydation der arsenigen Säure in neutraler Lösung vor sich gehen lassen, zugleich aber auch die nach obiger Gleichung entstehende Jodwasserstoffsäure zwecks Vervollständigung der Reaktion beseitigen. Durch Zusatz von Ammoniak oder Alkali ist dies nicht möglich, da die Alkalien Jod schon an und für sich entfärben unter Bildung von Jodid und Jodat:  $6\text{NaOH} + 6\text{J} = 5\text{NaJ} + \text{NaJO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Man nimmt deshalb die Oxydation der arsenigen Säure durch Jodlösung in neutraler, mit Natriumbicarbonat versetzter Lösung vor, da Jod mit Natriumbicarbonat nicht reagiert, die Jodwasserstoffsäure obiger Reaktion aber neutralisiert:  $\text{As}(\text{ONa})_3 + 2\text{NaHCO}_3 + 2\text{J} = 2\text{NaJ} + 2\text{CO}_2 + \text{AsO}(\text{ONa})_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

Man löse sich etwas arsenige Säure in Sodalösung auf, koche mit Salzsäure, bis die Lösung schwach sauer reagiert und füge nunmehr bis zur vollkommenen Neutralisation der Säure Natriumbicarbonat zu. Man lasse einen Tropfen Jodlösung in diese Lösung fallen und stelle die sofortige Entfärbung bereits in der Kälte fest. Dieselbe Reaktion, statt mit arseniger

Säure mit Arsensäure angestellt, läßt naturgemäß kein Verschwinden der Farbe der braunen Jodlösung erkennen.

γ) Die Arsensäure besitzt durch ihre Ähnlichkeit mit Phosphorsäure die Eigenschaft, wie diese mit Magnesiainmischung sowohl als mit Ammoniummolybdat kristallinische Fällungen zu geben, welche die arsenige Säure nicht zeigt, so daß dieselben zur Erkennung von Arsensäure neben arseniger Säure dienen können. Magnesiumchlorid fällt bei Gegenwart von Ammonsalzen in ammoniakalischer Lösung Magnesiumammoniumarsenat,  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{AsO}_4$ , einen Niederschlag, der äußerlich dem Magnesiumammoniumphosphat gleicht und auch ganz analog wie dieses zusammengesetzt ist:  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 + \text{MgCl}_2 + \text{NH}_3 = 2\text{NaCl} + \text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ .

Auch die Fällung der Arsensäure mit Ammoniummolybdat vollzieht sich analog dem Nachweis und der Fällung der Phosphorsäure. Der entstehende gelbe Niederschlag ist auch äußerlich nicht von demjenigen der Phosphorsäure zu unterscheiden:  $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 12(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + 21\text{HNO}_3 = 12\text{H}_2\text{O} + 21(\text{NH}_4)\text{NO}_3 + (\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ . Die Fällung muß, wie beim Nachweis der Phosphorsäure, in stark salpetersaurer Lösung vor sich gehen unter Anwendung eines reichlichen Überschusses von Ammoniummolybdat und unterscheidet sich von der analogen Phosphorsäurefällung, die bereits in der Kälte allmählich eintritt, dadurch, daß sie erst beim Anwärmen auf 40 bis 50° erfolgt. In Alkalilaugen und Ammoniak ist das arsenmolybdänsaure Ammonium löslich unter Bildung von arsensaurem Alkali bzw. Ammonium, ganz ähnlich dem Ammoniumphosphormolybdat, und aus dieser Lösung ist, wie bei diesem, die Arsensäure mittels Magnesiummischung als Magnesiumammoniumarsenat fällbar. Infolge dieser großen Ähnlichkeit zwischen Arsensäure und Phosphorsäure kann in arsenhaltigen Lösungen nicht einwandfrei auf Phosphorsäure in üblicher Weise mit Ammoniummolybdat geprüft werden. Die Prüfung auf Phosphorsäure geschieht deshalb stets nach der Ausfällung sämtlicher mit Schwefelwasserstoff als Sulfide in saurer Lösung fällbaren Metalle, und zwar in dem mit Ammoniumhydroxyd bzw. Schwefelammonium erhaltenen Niederschlag, der die Erdmetalle bzw. die Metalle der Schwefelammoniumgruppe enthält.

In zwei Reagensgläser gebe man einige Tropfen Arsenatlösung, erzeuge in dem einen durch Zugabe von Salmiak, Magnesiumchlorid und Ammoniak unter Erwärmen weißes kristallinisches Magnesiumarsenat, in dem anderen

durch reichliche Zugabe von starker Salpetersäure und einer reichlichen Menge Ammoniummolybdat unter Erhitzen bis zum Sieden gelbes Ammoniumarsenmolybdat.

**2. Antimon.** a) Liebzig-Marsh-Probe. Bei Behandlung einer Antimonsauerstoffverbindung mit einem wasserstoffentwickelnden Gemisch von Zink und Schwefelsäure entsteht Antimonwasserstoff,  $SbH_3$ , ähnlich wie aus Arsenverbindungen Arsenwasserstoff. Derselbe ist genau so flüchtig wie Arsenwasserstoff, zerlegt sich beim Erhitzen noch leichter als Arsenwasserstoff in seine Elemente, Antimon und Wasserstoff, und erzeugt deshalb in einer mehrfach verjüngten Röhre beim Erhitzen vor und hinter den Verjüngungsstellen einen metallischen Spiegel von elementarem Antimon. Der Zerfall des Antimonwasserstoffs und damit die Spiegelbildung geht infolge seiner größeren Unbeständigkeit bereits bei niedrigerer Temperatur vor sich. Auch ist der Antimonspiegel mehr samtartig als metallglänzend. Analog dem Arsenwasserstoff spaltet sich der Antimonwasserstoff auch in der Wasserstoffflamme, die beim Anzünden des dem Marshapparats entströmenden Wasserstoffgases entsteht. Man erhält infolgedessen beim Einbringen einer kalten Porzellanschale in dieselbe schwarze metallische Flecken, ähnlich wie beim Arsen, die aber zum Unterschied von diesem durch unterchlorigsaures Natron,  $NaClO$ , nicht oxydiert werden, darin infolgedessen nicht löslich sind. Dadurch unterscheiden sich die Metallflecken des kaum giftigen Antimons deutlich von denjenigen des giftigen Arsens. Man kann sie aber mit etwas Königswasser zu Antimonpentachlorid oxydieren und, nach dem Vertreiben des Chlors durch Eindampfen, das Antimon durch Schwefelwasserstoff als rotes Sulfid fällen.

Man entwickle, wie bei dem Nachweis des Arsens mittels der Liebzig-Marsh-Probe beschrieben (Fig. 7b), in einem Erlenmeyerkölbchen aus Zink und reiner Schwefelsäure Wasserstoff, zünde denselben nach Prüfung auf Reinheit an und stelle sich, nachdem man durch den Tropftrichter eine Auflösung von antimoniger Säure oder Antimonsäure in Alkali hat zufließen lassen, Antimonflecke her, indem man eine kalte Porzellanschale in die Flamme hält. Man beobachte die fahlblaue Farbe der Wasserstoffflamme. Man stelle die Unlöslichkeit der Flecke in unterchlorigsaurem Natron fest und führe das abgeschiedene Metall in rotes Sulfid über.

b) Die Gutzeitsche Probe verläuft bei Anwendung von Antimonsauerstoffverbindungen statt Arsensauerstoffverbindungen genau so, wie beim Arsen beschrieben. Mit festem Silbernitrat reagiert Antimon-

wasserstoff zuerst unter Gelbfärbung und schließlich unter Fällung von schwarzem Antimonsilber:  $\text{SbH}_3 + 3 \text{AgNO}_3 = \text{SbAg}_3 + 3 \text{HNO}_3$ .

Man führe die Gutzeitsche Probe mit einer alkalischen Antimonoxydlösung genau so aus, wie man sie mit Arsen angestellt hat, und stelle fest, daß äußerlich fast kein Unterschied bei Anwendung von Arsen- und Antimonverbindungen zu erkennen ist.

c) Metallisches Zink oder Zinn reduziert Antimonverbindungen, vor allem in salzsaurer Lösung, zu metallischem Antimon:  $2 \text{SbCl}_3 + 3 \text{Zn} = 3 \text{ZnCl}_2 + 2 \text{Sb}$ . Nimmt man diese Reduktion auf einem Platinblech vor, so scheidet sich das Antimon in Gestalt von schwarzen Metallflecken auf dem Platin ab, die fest daran haften und auch mit starker Salzsäure nicht in Lösung gehen, da das metallische Antimon in Salzsäure unlöslich ist. Metallisches Zinn verwendet man besonders dann, wenn die Lösung auch Zinnionen enthält. Naturgemäß erfolgt dann bloß eine Ausfällung des Antimons, während bei Anwendung von Zink das Zinn sowohl als das Antimon metallisch ausfallen.

Auf ein Platinblech gebe man einen Tropfen salzsaurer Antimonchloridlösung mit einem kleinen Stückchen granuliertem Zink. Man stelle fest, daß die auf dem Platin entstehenden Metallflecke mechanisch sehr fest haften und auch durch Kochen mit starker Salzsäure nicht in Lösung zu bringen sind. Mit konzentrierter Salpetersäure oxydiere man sie zu unlöslicher, weißer Antimonsäure. Ferner stelle man sich aus Stanniol (Zinnblatt) durch Zusammendrücken ein kleines Kügelchen her und führe dieselbe Reaktion wie mit Zink damit aus.

d) Unterschiedlich von der Arsensäure oxydiert die Antimonsäure vor allem in salzsaurer Lösung leicht Jodkalium zu elementarem Jod unter Bildung von antimoniger Säure, während beim Arsen die arsenige Säure umgekehrt durch Jodlösung zu Arsensäure oxydierbar war. Infolgedessen liefert eine salzsaure Antimonpentachloridlösung, mit Jodkalium versetzt, eine Abscheidung von elementarem Jod, das sich in dem überschüssig vorhandenen Jodkalium mit brauner Farbe löst:  $\text{SbCl}_5 + 2 \text{HJ} = \text{SbCl}_3 + 2 \text{J} + 2 \text{HCl}$ .

Man fälle sich in einem Reagensglase aus Kaliumpyrostibiat mit Salzsäure Antimonsäure aus und löse dieselbe mit überschüssiger Salzsäure wieder auf. Diese Lösung versetze man mit einem Tropfen Jodkaliumlösung und stelle die sofortige Braunfärbung der Lösung durch elementares Jod fest.

**3. Zinn.** a) Durch metallisches Zink kann aus Stanno- sowohl als aus Stannilösungen das Zinn leicht als schwammiges Metall ausgefällt werden:  $\text{SnCl}_4 + 2 \text{Zn} = \text{Sn} + 2 \text{ZnCl}_2$ . Das ausgefallene

graue Zinnmetall ist seinerseits wieder vor allem in konzentrierter Salzsäure beim Erwärmen leicht löslich und bildet Zinnchlorür,  $\text{SnCl}_2$ :  $\text{Sn} + 2\text{HCl} = \text{SnCl}_2 + \text{H}_2$ . Das gebildete Zinnchlorür kann nach der folgenden Reaktion nachgewiesen werden.

b) Auf Stannoverbindungen in salzsaurer Lösung ist Quecksilberchlorid ein gutes Reagens. Wie bereits bei den Sonderreaktionen des Quecksilbers erwähnt, wird Mercurichlorid durch Zinnchlorür zuerst zu unlöslichem Mercurochlorid und dann weiter, falls genügend Zinnchlorür vorhanden ist, zu grauem metallischen Quecksilber reduziert:  $2\text{HgCl}_2 + \text{SnCl}_2 = 2\text{HgCl} + \text{SnCl}_4$  und  $2\text{HgCl} + \text{SnCl}_2 = \text{SnCl}_4 + 2\text{Hg}$ . Die Verwendung des Quecksilberchlorids als Reagens auf Stannionen beruht also auf der Umkehrung des Nachweises von Quecksilber durch Zinnchlorür. Zur Erzielung einer scharfen Reaktion auf Stannochlorid darf man naturgemäß nur ganz geringe Mengen Mercurichlorid anwenden.

In eine mit Salzsäure schwach angesäuerte Lösung von Natriumstannichlorid,  $\text{Na}_2\text{SnCl}_6$ , gebe man ein kleines Stückchen granuliertes Zink, warte die vollkommene Auflösung desselben ab, filtriere den erhaltenen Metallschwamm auf einem kleinen gehärteten Filter ab und erwärme ihn in einem kleinen Reagensglase mit wenig konzentrierter Salzsäure, bis er sich aufgelöst hat. Zu einem Teil der Lösung setze man nun nur einen Tropfen Mercurichloridlösung und beobachte die bereits bekannte Bildung von weißem Calomel,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , bzw. grauem Quecksilbermetall, besonders beim Erwärmen. Zu einem anderen Teil der salzsauren Auflösung des Zinnmetalls füge man Schwefelwasserstoffwasser und stelle sich das charakteristisch dunkelbraun gefärbte Stannosulfid her.

---

## Die Reaktionen des Schwefelwasserstoffs, $\text{H}_2\text{S}$ .

---

Der Schwefelwasserstoff bildet als schwache Säure zwei Reihen von Salzen, primäre Salze, sogenannte Sulphydrate, z. B.  $\text{NaSH}$ , Natriumsulphydrat und sogenannte normale Salze, die Sulfide, z. B. Natriumsulfid,  $\text{Na}_2\text{S}$ . Es ist bereits von den Gruppenfällungen her zur Genüge bekannt, daß nur die Alkalisulfide und das Ammoniumsulfid in Wasser in größerer Konzentration löslich sind, alle übrigen Sulfide recht schwer bzw. unlöslich sind. Die Sulfide der alkalischen Erden lösen sich in

Wasser unter Bildung von Sulphydraten und Hydroxyden:  $2 \text{CaS} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{SH})_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ . Die Sulfide des Aluminiums und Chroms hydrolysieren sich sofort durch Wasser unter Bildung der Hydroxyde und von Schwefelwasserstoff, während die Sulfide der übrigen Metalle in Wasser unlöslich, dagegen mit Ausnahme des Kobalt-, Nickel-, Quecksilber- und Arsensulfids Löslichkeit in Salzsäure bzw. Salpetersäure besitzen. Die in diesen Säuren unlöslichen Sulfide sind nur in Königswasser löslich. Die Sulfide lösen sich rasch nur in frisch gefälltem Zustande auf; erhitzt oder geglüht oder als Mineral in der Natur vorkommend, lösen sie sich meistens viel schwieriger.

a) Der Schwefelwasserstoff kann als schwache Säure aus den meisten Sulfiden mit Mineralsäuren, z. B. mit Salzsäure oder Schwefelsäure, freigemacht und infolge seiner Flüchtigkeit durch schwaches Erwärmen aus der Lösung ausgetrieben werden. Nur wenige Sulfide, besonders natürlich vorkommende, wie Zinnober,  $\text{HgS}$ , sind durch Säure allein, wie eben erwähnt, nur sehr schwer zersetzbar. Dagegen kann auch aus diesen Sulfiden leicht Schwefelwasserstoff entwickelt werden, wenn man sie mit metallischem Zinn und Salzsäure erwärmt. Der entweichende Schwefelwasserstoff kann vor allem durch seinen Geruch, ähnlich dem der faulen Eier, dann aber auch durch Silbernitrat- oder Bleiacetatpapier nachgewiesen werden. Man kann die Entwicklung des Schwefelwasserstoffs aus der Lösung beschleunigen und dadurch die Reaktion auf Schwefelwasserstoff verschärfen, wenn man zu der mit Salzsäure allein oder Zinn und Salzsäure versetzten Lösung etwas Carbonat, z. B. Soda oder reinen Kalkspat, zugibt. Die sich entwickelnde Kohlensäure entführt den in der Lösung vorhandenen Schwefelwasserstoff sehr rasch und bringt ihn mit dem Reagenspapier infolgedessen zur deutlichen Reaktion.

Man gebe in ein zu drei Vierteln mit Wasser gefülltes Reagensglas einen Tropfen Schwefelammoniumlösung, schüttle durch und gieße die Lösung bis auf 1 cm weg. Zu diesem einen Kubikzentimeter Lösung setze man verdünnte Salzsäure, gebe etwas feste Soda in die Lösung und halte an die Mündung des Reagensglases ein Stückchen Filtrierpapier, das vorher mit Bleiacetatlösung oder mit einer mit überschüssigem Alkali versetzten Bleilösung getränkt wurde. Man beobachte, wie trotz der großen Verdünnung des Schwefelwasserstoffs in der Lösung eine deutliche Bräunung des Papiers eintritt.

Bei Gegenwart von Sulfiten oder Thiosulfaten kann in unlöslichen und durch Salzsäure allein nicht zersetzbaren Sulfiden der Sulfidschwefel

nicht einwandfrei durch Erwärmen mit Zinn und Salzsäure nachgewiesen werden, da Sulfite und Thiosulfate durch Reduktion ebenfalls, wie die Sulfide, Schwefelwasserstoff liefern. Man erhitzt in diesem Falle im glasierten Porzellantiegelchen die zu prüfende Substanz gelinde mit Ätznatron (z. B.:  $\text{PbS} + 2 \text{NaOH} = \text{PbO} + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{S}$ ). Das gebildete Natriumsulfid kann aus der Schmelze mit Wasser leicht ausgelaugt und die alkalische Lösung direkt durch Versetzen mit alkalischer Bleilösung auf einen Sulfidgehalt geprüft werden.

b) In Lösung befindliche Sulfide sind auch mit Nitroprussidnatrium,  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$ , nachweisbar, das eine rotviolette Färbung in Sulfidlösungen hervorruft. Doch ist die Reaktion nicht so empfindlich, wie diejenige mit Blei- oder Silbernitratpapier. Sie ist bloß anwendbar, wenn sogenannte neutrale Sulfide vorliegen, tritt dagegen nicht ein mit Schwefelwasserstoff und Sulphydraten. Letztere Lösungen müssen durch Versetzen mit Lauge oder Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion in Sulfide übergeführt werden.

Man löse sich etwas festes Nitroprussidnatrium in Wasser auf, versetze mit zwei Tropfen Schwefelwasserstoffwasser und beobachte, daß zunächst keine Farbveränderung stattfindet. Erst nach Zusatz von Ammoniak tritt eine rotviolette Färbung ein.

c) Der schärfste Nachweis von Schwefelwasserstoff, der hauptsächlich zur Feststellung geringer Mengen angewandt wird, geschieht durch die Fischersche Methylenblau-Reaktion, mittels schwefelsaurem Paraamidodimethylanilin und Eisenchlorid in salzsaurer Lösung. Es bildet sich dann der Schwefelfarbstoff Methylenblau.

In ein mit Wasser nahezu vollgefülltes Reagensglas gebe man einen Tropfen Schwefelwasserstoffwasser, schüttele durch und gieße die Lösung bis auf 1 ccm aus. Man verdünne mit Wasser auf etwa 10 ccm, setze drei Tropfen rauchende Salzsäure und einige Körnchen festen Paraamidodimethylanilinsulfats und nach dessen Lösung einen Tropfen verdünnter Ferrichloridlösung zu. Man beobachte, wie nach einigen Minuten eine blaue Färbung in der Lösung entsteht.

Die Trennung der Metalle der Arsengruppe von denjenigen der anderen Gruppen und voneinander findet sich in Tabelle V skizziert.

## Die Reaktionen der weniger häufig vorkommenden Säuren (Anionen).

---

In den folgenden Betrachtungen sind die bisher noch nicht behandelten Säuren bzw. Anionen in sechs Gruppen zusammengefaßt. Die Einteilung ist meistens so erfolgt, daß die gewöhnlich praktisch zusammen vorkommenden oder in ihren Reaktionen ähnlichen Säuren in einer Gruppe vereinigt sind. Es sollen die Reaktionen der zu einer Gruppe gehörenden Säuren angestellt und danach jeweils entsprechende Analysen durchgeführt werden. Zu den einzelnen Gruppen sind die Säuren wie folgt zusammengefaßt:

A. Flußsäure, HF, Kieselfluorwasserstoffsäure,  $H_2SiF_6$ , Kieselsäure,  $SiO_2$ , Borsäure,  $H_3BO_3$ .

B. Bromwasserstoffsäure, HBr, Jodwasserstoffsäure, HJ, Cyanwasserstoffsäure, HCN.

C. Schweflige Säure,  $H_2SO_3$ , Thioschwefelsäure,  $H_2S_2O_3$ .

D. Salpetrige Säure,  $HNO_2$ , unterchlorige Säure, HClO, Chlorsäure,  $HClO_3$  (Perchlorsäure,  $HClO_4$ ).

E. Ferrocyanwasserstoffsäure,  $H_4Fe(CN)_6$ , Ferricyanwasserstoffsäure,  $H_3Fe(CN)_6$ , Rhodanwasserstoffsäure, HCNS.

F. Essigsäure,  $CH_3COOH$ , Weinsäure,  $C_4H_6O_6$ , Citronensäure,  $C_6H_8O_7$ .

### Gruppe A: Flußsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure, Kieselsäure und Borsäure.

1. **Flußsäure, HF.** Die Flußsäure gehört mit der Salzsäure, der Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure zu den Halogenwasserstoffsäuren. Die Unterschiede zwischen der Flußsäure aber und den übrigen Halogenwasserstoffsäuren sind so groß, daß deutlich der besondere Charakter des Fluors gegenüber Chlor, Brom und Jod zum Vorschein kommt.

a) Zunächst ist die Löslichkeit der Salze der Flußsäure, der Fluoride, eine ganz andere, als diejenige der Chloride, Bromide und

Jodide. Im Gegensatz zu den übrigen Silberhalogeniden besitzt das Silberfluorid,  $\text{AgF}$ , nicht die Unlöslichkeit wie diese. Infolgedessen fällt Silbernitrat eine Lösung von Fluorionen nicht. Dagegen sind die Salze der alkalischen Erden durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnet. Barium-, Strontium- und Calciumfluorid fallen leicht als weiße, zum Teil schleimige Niederschläge aus beim Versetzen von Fluoridlösungen mit Barium-, Strontium- und Calciumchlorid. Der natürlich vorkommende Flußspat,  $\text{CaF}_2$ , ist bekanntermaßen in Wasser und verdünnten Mineral-säuren unlöslich. Im Gegensatz dazu sind die Chloride von Barium, Strontium und Calcium in Wasser reichlich löslich, das Chlorcalcium und Chlorstrontium sogar an feuchter Luft zerfließlich. Löslich sind von den einfachen Fluoriden nur die Alkalifluoride und das Ammoniumfluorid.

b) Die beste Prüfung auf Flußsäure geschieht durch die Ätzprobe. Zu derselben ist gewöhnlich die ursprüngliche Analysensubstanz verwendbar. Sie beruht darauf, daß Flußsäure als einzige Halogenwasserstoffsäure Glas unter Ätzung angreift:  $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Diejenigen Stellen, an welchen die Flußsäure die Kieselsäure des Glases unter Bildung von flüchtigem Siliciumtetrafluorid,  $\text{SiF}_4$ , zersetzt, erleiden eine Mattierung. Die zu dem Ätzvorgang nötige freie Flußsäure kann leicht aus der zu prüfenden fluorhaltigen Substanz durch schwaches Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure entwickelt werden. Die Ausführung der Ätzprobe geschieht in einem Platintiegel, der von einem Uhrgläschen bedeckt ist, das mit Paraffin überzogen ist und nur in einigen in dieser Schicht angebrachten Ritzen die Glasoberfläche zur Einwirkung der Flußsäure freiläßt. Zum Nachweis kleiner Mengen Flußsäure scheidet man dieselben zweckmäßig zunächst als unlösliches Calciumfluorid,  $\text{CaF}_2$ , ab und führt dann mit dem so gewonnenen Niederschlag die eben beschriebene Probe aus. Zur Abscheidung des Fluors als Calciumfluorid schmilzt man die zu untersuchende Substanz, die meistens mineralischer Natur sein wird und sehr oft auch Kieselsäure enthält, mit einem reichlichen Überschuß von Soda, neutralisiert die aufgelöste Schmelze nahezu mit Salzsäure, kocht, versetzt mit Ammoniumcarbonat und filtriert den Hauptteil der ausfallenden Kieselsäure ab. Nach dem Eindampfen auf ein kleines Volumen neutralisiert man mit Salzsäure in der Wärme vollständig, filtriert von der neu ausfallenden Kieselsäure ab und versetzt die neutrale Lösung mit Chlorcalcium. Der ausfallende

Niederschlag besteht aus Calciumfluorid und etwas Calciumcarbonat. Nach dem Trocknen und Glühen wird er mit Essigsäure zur Herauslösung des Calciumcarbonats und -oxyds behandelt und der jetzt verbleibende Rückstand auf Fluor geprüft.

Zur Ausführung der Ätzprobe bestreiche man ein sauber geriebenes Uhrglas auf seiner Außenseite mit etwas geschmolzenem Paraffin und mache nach dem Festwerden desselben einige Ritze in die Schicht, so daß auf dem Boden der Ritzen das Glas freiliegt. In einem kleinen Platintiegel versetze man etwas gut gepulverten Kryolith oder Flußspat mit zwei Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und bedecke mit dem Uhrglas, dessen Paraffinschichtseite nach unten gekehrt ist. Über ganz kleiner, gerade eben sichtbarer Flamme erwärme man eine Stunde lang, nehme danach das Uhrglas ab, schmelze die Paraffinschicht herunter und beobachte die Ätzung des Glases an den vom Paraffin befreiten Stellen.

c) In den meisten analytischen Fällen genügt zum Nachweis der Flußsäure die einfachere Tetrafluoridprobe. Sie beruht darauf, daß sich das nach obiger Ätzreaktion entstehende Siliciumtetrafluorid mit Wasser unter Bildung von weißer gallertiger Kieselsäure zersetzt:  $3 \text{SiF}_4 + 4 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{H}_2\text{SiF}_6 + \text{Si}(\text{OH})_4$ . Mischt man deshalb ein Fluorid mit Quarzpulver,  $\text{SiO}_2$ , und fügt konzentrierte Schwefelsäure unter Erwärmen zu, so entwickelt sich gasförmiges Siliciumtetrafluorid. Läßt man die Dämpfe desselben mit Wasser reagieren, so scheidet sich in Form von weißen, in Säure unlöslichen Häuten Kieselsäure ab. Dieselbe ist dann ein Beweis für das Vorhandensein von Fluoriden in der zu untersuchenden Substanz. Enthält die zu prüfende Substanz viel Halogenide, so daß sich mit konzentrierter Schwefelsäure reichlich Halogenwasserstoffsäuren entwickeln, so versagt oft diese Probe, da starke Säuren obigen hydrolytischen Prozeß verhindern. Man führt in diesem Fall die Ätzprobe durch.

Man verreise in einer Achatschale eine kleine Menge Flußspat mit der doppelten Menge Quarzpulver. Zum Gelingen der Reaktion ist eine innige Mischung des Fluorids mit dem Quarzpulver unbedingt erforderlich. Man verwende statt Quarzpulver keinesfalls gefällte Kieselsäure, da dieselbe weniger glatt unter Tetrafluoridbildung reagiert. In einem gewöhnlichen Reagensglase erwärme man das Fluorid-Quarzpulvergemisch mit etwa 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure langsam und führe vorsichtig einen mit Wasser benetzten Glasstab in das Reagensglas so ein, daß sein unteres Ende 2 cm von dem Reaktionsgemisch entfernt ist. Man beobachte, wie beim schwachen Anwärmen bereits die Bildung von Kieselsäurehäuten in dem Wassertropfen auf dem Glasstabe eintritt.

**2. Kieselfluorwasserstoffsäure,  $H_2SiF_6$ .** Diese komplexe Säure zeigt für sich und in ihren Salzen die Reaktionen der Flußsäure bzw. der Fluoride einerseits und der Kieselsäure bzw. Silikate andererseits. Bei Gegenwart von Flußsäure und Kieselsäure zugleich in einer Analysesubstanz ist es schwierig und meistens auch nicht erforderlich, noch Kieselfluorwasserstoffsäure besonders nachzuweisen, es sei denn, daß Kieselfluornatrium,  $Na_2SiF_6$ , vorliegt oder ein leicht in dieses Salz überführbares anderes Silicofluorid. Dieses Salz ist das einzige und beständige Salz der Kieselfluorwasserstoffsäure, das, wie die freie Säure selbst, in Wasser löslich ist und praktisch in Frage kommt.

a) Eine Lösung von Kieselfluorwasserstoffsäure oder Kieselfluornatrium wird durch Chlorkalium unter Bildung von schwer löslichem, gallertigem Kieselfluorkalium gefällt:  $Na_2SiF_6 + 2KCl = K_2SiF_6 + 2NaCl$ . Durch diese Reaktion ist die Kieselfluorwasserstoffsäure, falls sie in löslicher Form vorliegt, nachzuweisen.

b) Allgemein weist man Kieselfluorwasserstoffsäure nach durch die Entwicklung von gasförmigem Siliciumtetrafluorid beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure:  $Na_2SiF_6 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + SiF_4 + 2HF$ . Zum Unterschied von Fluoriden entwickelt die Kieselfluorwasserstoffsäure ohne Zusatz von Quarzpulver, in einem Platintiegel mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, Siliciumtetrafluorid, das in beschriebener Weise Wasser unter Bildung von Kieselsäure trübt. Man darf naturgemäß die Reaktion nicht in einem Reagensglase oder in einem silikathaltigen Material ausführen, da die gleichzeitig entstehende Flußsäure ebenfalls unter Siliciumtetrafluoridbildung mit der Kieselsäure des Materials reagiert. Indessen ist die Ausführung dieser Probe nur dann ein Zeichen für das Vorhandensein von Kieselfluorwasserstoffsäure, wenn anderweitig nachgewiesen oder geschlossen werden kann, daß Kieselsäure bzw. Silikate nicht vorhanden sind. Denn bei gleichzeitiger Gegenwart von Kieselsäure oder Silikaten und Fluoriden bildet sich beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure ebenfalls flüchtiges Siliciumtetrafluorid.

Man fälle in einem Reagensglase 1 ccm Kieselfluorwasserstoffsäurelösung mit 1 Tropfen konzentrierter Chlorkaliumlösung. Die erhaltene Fällung erwärme man in einem Platintiegel mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und stelle die Entwicklung von Siliciumtetrafluorid fest, indem man in die entweichenden Dämpfe einen benetzten Glasstab hält.

**3. Kieselsäure,  $H_4SiO_4$ ,  $H_2SiO_3$  und  $SiO_2$ .** a) Die Kieselsäure kommt in vielen Mineralien in Form ihres Anhydrids, des Siliciumdioxids,  $SiO_2$ , vor, und zwar in feinen, harten Kristallen, die, mit Metalloxyden mehr oder weniger verunreinigt, Sand genannt werden, größer und rein Quarz und Bergkristall heißen. Diese verschiedenen Arten des Kieselsäureanhydrids sind vor allem durch große Härte ausgezeichnet und man erkennt sie leicht daran, daß sie, mit einem harten Gegenstand zerrieben, ein stark knirschendes Geräusch erzeugen. Auf diese Weise läßt sich in vielen Fällen die Gegenwart sowohl von freiem Kieselsäureanhydrid, als auch von Silikaten, die öfters ähnlich hart wie Sand sind, erkennen. In vielen Mineralien sind Kieselsäure bzw. Silikate als sogenannte Gangart beigemischt und sind durch die Unlöslichkeit selbst in konzentrierten Säuren ausgezeichnet. Dagegen wird Sand und Quarz beim Kochen mit Soda zwar langsam, etwas mehr und rascher aber von siedender Alkalilauge angegriffen und gelöst. Gefällte und getrocknete Kieselsäure dagegen wird von diesen alkalischen Lösungsmitteln viel stärker und rascher gelöst, doch ist die Löslichkeit der Kieselsäure in Laugen um so geringer, je höher die Temperatur war, bei der sie getrocknet wurde. Geglühte Kieselsäure verhält sich fast wie Sand.

b) Von den Salzen der Kieselsäure, den Silikaten, sind nur die Alkalisalze in Wasser löslich. Sie sind darin, wie die Salze aller schwachen Säuren, hydrolysiert und die freie, eigentlich unlösliche Kieselsäure kolloidal als Sol in Lösung. Durch Ansäuern fällt die Kieselsäure als Gallerte aus und kann durch mehrmaliges Eindampfen mit Salzsäure auf dem Wasserbade bis zur Trockne und schließlich durch kurzes Erhitzen an der Luft auf ungefähr  $130^\circ$  in eine in Salzsäure unlösliche Form übergeführt werden. Dieselbe kann abfiltriert und nach der unter c) beschriebenen Probe als Kieselsäure noch besonders charakterisiert werden. — In unlöslichen Silikaten führt man die darin vorhandene Kieselsäure durch Schmelzen mit der fünf- bis sechsfachen Menge Soda oder Pottasche oder besser mit dem leichter schmelzenden Gemisch der beiden Alkalicarbonate in Alkalisilikat über. Feldspat wird z. B. nach der Gleichung dabei aufgeschlossen:  $2 KAlSi_3O_8 + 5 Na_2CO_3 = Al_2O_3 + K_2SiO_3 + 5 Na_2SiO_3 + 5 CO_2$ . Beim Aufnehmen der Schmelze mit Wasser geht das Alkalisilikat in Lösung und kann in erwähnter Weise durch Abdampfen der ganzen

Schmelze mit Salzsäure in unlösliche Kieselsäure und Natriumchlorid übergeführt werden:  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{HCl} = \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NaCl}$ . Die Metalloxyde (z. B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) des Silikats gehen dabei als Chloride in Lösung.

c) Die Kieselsäure als Anhydrid,  $\text{SiO}_2$ , oder als Silikat kann nach der bei der Flußsäure beschriebenen Tetrafluoridprobe nachgewiesen werden. Die Reaktion beruht wie dort darauf, daß Kieselsäure mit Flußsäure flüchtiges Siliciumtetrafluorid gibt:  $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Dasselbe kann durch Zersetzung mit Wasser unter Bildung unlöslicher Kieselsäure erkannt werden. Zur Durchführung der Reaktion mischt man kieselsäurefreies Fluorid, am besten Ammoniumfluorid, innigst mit der zu prüfenden Substanz und erwärmt nach Zusatz von 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure schwach.

Sind aber die Mengen von Kieselsäure so gering, daß die Tetrafluoridprobe zweifelhaft ausfällt, so scheidet man am zweckmäßigsten, nach erfolgtem Aufschluß durch Schmelzen mit Soda, die Kieselsäure möglichst quantitativ durch Eindampfen mit Salzsäure ab, bringt den als Kieselsäure angesprochenen Rückstand in einen Platintiegel und dampft mit reiner Flußsäure einige Male über ganz kleiner Flamme ab. War Kieselsäure vorhanden, so verflüchtigt sich dieselbe bei dieser Operation als Siliciumtetrafluorid und der Gewichtsverlust, den die Substanz erlitten hat, ist ein Zeichen und ein Maß für die vorhanden gewesene Menge Kieselsäure.

d) Schließlich kann noch erwähnt werden, daß Silikate meistens und freie Kieselsäure stets, in der Phosphorsalzperle erhitzt, in derselben eine wolkige Trübung hervorrufen, ein sogenanntes Kieselskelett bilden.

In einem Platintiegel erhitze man etwas feinst gepulverten Feldspat mit der sechsfachen Menge eines Gemisches von Soda und Pottasche 1:1 auf dem Gebläse, bis die Kohlensäureentwicklung in der Schmelze aufgehört hat. Man schrecke den heißen Tiegel durch Einstellen in kaltes Wasser ab, so daß sich die Schmelze beim nun folgenden Auskochen mit Wasser gut herauslöst. Man füge zu der alkalischen wässrigen Flüssigkeit tropfenweise konzentrierte Salzsäure zu und beobachte, wie mit zunehmender Neutralisation die Kieselsäure in gallertigen Flocken ausfällt. Man dampfe die ganze Lösung im Wasserbade dreimal mit konzentrierter Salzsäure bis zur Trockne ein, erhitze bis zur Staubtrockne auf dem Luftbade, nehme schließlich mit etwas konzentrierter Salzsäure auf, so daß sich das Aluminiumoxyd sowie eventuell andere vorhandene Metalloxyde als Chloride auflösen und filtriere von der rückständigen, unlöslichen Kieselsäure ab. Nach gutem Auswaschen gibt man

die gewonnene, reine Kieselsäure in den Platintiegel, versetzt mit etwas Flußsäure und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und beobachtet wieder die Bildung von weißen Kieselsäurehäuten in den Wassertropfen an einem Glasstabe, der in die entweichenden Dämpfe gehalten wird. Man versetze mehrere Male mit Flußsäure, dampfe vorsichtig ab und stelle fest, ob die Kieselsäure sich restlos verflüchtigt.

Schließlich versuche man noch, die Kieselsäure im Feldspat dadurch nachzuweisen, daß man von dem feinst pulverisierten Mineral etwas in die Phosphorsalzperle bringt.

**4. Borsäure,  $H_3BO_3$ ,  $HBO_2$ ,  $H_2B_4O_7$ .** Die Reaktionen der Borsäure setzen die freie Säure voraus. Aus den Salzen der Borsäure, den Boraten, wird die schwache Borsäure durch jede Mineralsäure in Freiheit gesetzt. Das bekannteste Borat ist der Borax,  $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$ , das Natriumsalz der komplexen Tetraborsäure,  $H_2B_4O_7$ .

a) Die charakteristischste Reaktion auf Borsäure beruht auf der leichten Flüchtigkeit des Borsäuremethyl- oder -äthylesters,  $B(OCH_3)_3$  bzw.  $B(OC_2H_5)_3$ , und des Borfluorids,  $BF_3$ , welche Verbindungen, wie die freie Borsäure selbst, farblosen Flammen eine deutliche Grünfärbung erteilen. Dabei ist beachtenswert, daß selbst die verhältnismäßig kalte Alkoholflamme eine Grünfärbung mit diesen flüchtigen Substanzen zeigt. Zur Herstellung der genannten Borsäureester versetzt man die Boratlösung mit konzentrierter Schwefelsäure und Methyl- oder Äthylalkohol in Überschuß. Beim Anzünden des letzteren färbt sich durch den flüchtigen Borsäureester der Flammensaum grün. Noch empfindlicher ist die Prüfung auf Borsäure durch Bildung von Borfluorid, das entsteht, wenn man Borat mit Flußspat oder einem sonstigen Fluorid und konzentrierter Schwefelsäure oder Kaliumbisulfat mengt und mit Hilfe eines Platindrahtes in den äußeren Flammensaum der Bunsenflamme bringt. Bei Gegenwart von Kupfersalzen wird weniger die kalte Alkoholflamme als die heißere Leuchtgasflamme durch dieselben ebenfalls grün gefärbt. Man scheidet deshalb vor der Prüfung auf Borsäure das Kupfer aus der zu untersuchenden Substanz mit Schwefelwasserstoff ab.

b) Der Nachweis der Borsäure mit Curcumapapier ist bei Gegenwart von nicht zu kleinen Mengen Borsäure ebenfalls anwendbar. Aus der zu untersuchenden Lösung wird, falls von Anfang an nicht freie Borsäure vorliegt, dieselbe durch verdünnte Salzsäure in Freiheit gesetzt und durch die Lösung ein Curcumastreifen gezogen. Beim Eintrocknen

desselben schlägt die Farbe von Gelb in Braun um und beim Betupfen mit konzentrierter Natronlauge geht die braune Färbung in eine blauviolette über. Diese Reaktion hat den Nachteil, daß sie nicht nur Borsäure anzeigt, sondern auch die Gegenwart von Tantal-, Niob-, Zirkon-, Titan- und Molybdänsäure.

In einer kleinen Porzellanschale befeuchte man etwas Natriumborat zunächst mit Wasser und gebe dann 0,5 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 5 ccm Alkohol hinzu. Man zünde den Alkohol an und rühre mit einem Glasstabe die Lösung um. Man beobachte die besonders beim Umrühren entstehende Grünfärbung der Flamme. Ferner mische man in einem kleinen Mörser innig etwas Natriumborat mit Flußspat, gebe einen Tropfen konzentrierte Schwefelsäure auf das Gemisch und bringe dasselbe mit Hilfe eines Platindrahtes an den äußeren Rand einer Bunsenflamme. Man beobachte die sofort eintretende Grünfärbung derselben. Ferner versetze man etwas Boraxlösung mit verdünnter Salzsäure, tränke einen Curcumastreifen darin und trockne denselben. Die entstandene Braunfärbung führe man durch Bestreichen mit Natronlauge in eine blauviolette über.

### Gruppe B: Bromwasserstoff, Jodwasserstoff und Blausäure.

1. Die drei Säuren dieser Gruppe, die Bromwasserstoff-, Jodwasserstoff- und Blausäure, haben große Ähnlichkeit mit der Salzsäure, ihre Salze zeigen in ihrem Verhalten viel Ähnliches mit den Chloriden. Brom- und Jodwasserstoffsäure sind ähnlich starke Säuren wie Salzsäure, ihre sämtlichen Salze wie die Chloride meistens reichlich in Wasser löslich, mit Ausnahme der Silber-, Mercurio-, Cupro-, Blei- und Thallosalze. Die Blausäure dagegen ist eine sehr schwache Säure, nur ihre Alkali- und Erdalkalisalze sind in Wasser wie die Halogenide löslich, die übrigen, mit Ausnahme des Mercuricyanids,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ , unlöslich.

Die Ähnlichkeit der Halogenwasserstoffsäuren und der Blausäure untereinander äußert sich am augenfälligsten in der Bildung von in Wasser kaum löslichen Silbersalzen von ähnlichem Aussehen und ähnlichen Eigenschaften. Sämtliche Silberhalogenide sind ebenso wie das Silbercyanid leicht löslich in Alkalithiosulfat- und Cyanalkalilösung, z. B.:  $\text{AgJ} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{NaAgS}_2\text{O}_3 + \text{NaJ}$  und  $\text{AgBr} + 2\text{KCN} = \text{KAg}(\text{CN})_2 + \text{KBr}$ . Die Löslichkeit in Ammoniak ist verschieden, ebenso, aber weniger augenfällig, die in Wasser. Einen Überblick über die Löslichkeitsverhältnisse dieser Silbersalze in Wasser und Ammoniaklösung gibt folgende Tabelle:

| Löslichkeit<br>in                      | AgCl<br>weiß   | AgBr<br>gelblich     | AgJ<br>gelb        | AgCN<br>weiß  |
|--|----------------|----------------------|--------------------|---|
| Wasser . . . . .<br>wässrigem Ammoniak | 1,6<br>löslich | 0,1<br>schwerlöslich | 0,003<br>unlöslich | 0,22 $\left\{ \begin{array}{l} \text{g in 1000 Liter} \\ \text{bei } 18^{\circ} \text{ C} \end{array} \right.$<br>löslich |

a) An der Hand dieser Tabelle seien zunächst die Löslichkeitsverhältnisse und damit die Trennungsmöglichkeiten der Silbersalze der drei Halogenwasserstoffsäuren betrachtet. Das in letzter Rubrik stehende Silbersalz der Blausäure kommt analytisch seltener in Frage, da es leicht gelingt, aus einer blausäurehaltigen Lösung die Blausäure auf anderem Wege auszutreiben oder abzuschneiden. Wie ersichtlich, ist von den drei Silberhalogeniden das Jodsilber, AgJ, am wenigsten löslich, sowohl in Wasser wie in Ammoniak. Es unterscheidet sich auch durch seine gelbe Farbe von dem Chlorsilber, während Bromsilber sowohl nach seiner Löslichkeit wie Farbe zwischen Chlorsilber und Jodsilber steht. Infolge dieser Löslichkeitsverhältnisse gelingt es nun, durch fraktionierte Fällung zunächst die Jodionen, dann die Brom- und zuletzt die Chlorionen aus einer Lösung abzuschneiden und nachzuweisen. Fällt man nämlich eine Lösung, die Chlor-, Brom- und Jodionen enthält und schwach salpetersauer ist, mit Silbernitrat, und zwar tropfenweise, so fällt zuerst das am wenigsten lösliche, gelbe Jodsilber, dann das Bromsilber und zuletzt das weiße Chlorsilber aus. Diese fraktionierte Fällung kann vor allem benutzt werden, um die Gegenwart von Chlorionen neben Brom- und Jodionen nachzuweisen, denn letztere sind auf anderem Wege, wie weiter unten beschrieben, deutlich zu erkennen. Zur Isolierung des zuletzt ausfallenden Chlorsilbers muß man nach jedesmaliger Zugabe von einem Tropfen Silbernitratlösung das zunächst gebildete Brom- und Jodsilber abfiltrieren, und zwar so lange, bis mit Silbernitrat eine rein weiße Fällung erfolgt, die in Ammoniak löslich ist. Um die Gegenwart von Chloriden auf diesem Wege nachzuweisen, darf naturgemäß ihre Menge nicht zu klein sein.

In ein Reagensglas gebe man je einen Tropfen Kaliumchlorid-, -bromid- und -jodidlösung, säure nach dem Verdünnen mit Wasser mit Salpetersäure schwach an, füge zunächst einen Tropfen Silbernitrat hinzu und balle durch Erwärmen den Niederschlag, der deutlich gelb ist, zusammen. Man füge einen weiteren Tropfen Silbernitrat hinzu und beobachte, ob noch weiter eine gelbe Fällung entsteht. Ist dies der Fall, so schüttele und erwärme

man aufs neue, bis die überstehende Lösung klar ist. Am besten filtriert man durch ein kleines Filter die überstehende Lösung in ein zweites Reagensglas ab und versetzt schließlich so lange weiter mit Silbernitrat, bis die nach dem Filtrieren erfolgende Lösung eine rein weiße Fällung von Chlorsilber ergibt. Man stelle ferner die Unlöslichkeit des zuerst ausfallenden, gelben Jodsilbers in Ammoniak, sowie die außerordentlich leichte Löslichkeit des zuletzt fallenden weißen Chlorsilbers darin fest.

b) Brom- und Jodwasserstoffsäure sowie ihre Salze lassen sich leicht dadurch erkennen, daß elementares Chlor in wässriger Lösung aus ihnen elementares Brom und Jod freimacht. Das Chlor verdrängt als stärker elektronegatives Element das Brom und Jod aus seinen Verbindungen mit Wasserstoff oder Metallen:  $\text{HBr} + \text{Cl} = \text{HCl} + \text{Br}$  und  $\text{KJ} + \text{Cl} = \text{KCl} + \text{J}$ . Bei Zugabe von Chlorwasser zu einer Brom- und Jodionen enthaltenden Lösung wird zunächst vollständig das Jod elementar frei gemacht und dann erst, bei Zugabe von weiterem Chlorwasser, elementares Brom. Denn freies Brom ist imstande, Jod aus Jodwasserstoff und Jodmetallen auszuscheiden:  $\text{NaJ} + \text{Br} = \text{NaBr} + \text{J}$ . Chlorwasser im Überschuß angewandt, oxydiert indessen das in Freiheit gesetzte Jod zu Jodsäure:  $\text{J} + 5 \text{Cl} + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{HJO}_3 + 5 \text{HCl}$  und bewirkt dadurch wieder Entfärbung der durch freies Jod braun gefärbten Lösung. Zur guten Erkennung von elementarem Jod und Brom benutzt man die Löslichkeit derselben in Chloroform oder Benzol unter charakteristischer Färbung. Jod färbt diese Lösungsmittel violett, Brom braun. Versetzt man in folgedessen eine brom- und jodionenhaltige Lösung mit einem Tropfen Chlorwasser und schüttelt mit Chloroform aus, so erhält man eine violett gefärbte Chloroformlösung, die ihre violette Jodfarbe bei Zufügung von weiterem Chlorwasser verliert und braun gefärbt wird durch gelöstes Brom. Auf die gebildete Jodsäure wirkt überschüssiges Chlor nicht mehr ein, es bildet dagegen mit elementarem Brom hellgelb gefärbtes Chlorbrom,  $\text{BrCl}$ , so daß mit viel Chlorwasser die Braunfärbung des Chloroforms durch Brom sich etwas aufhellt. Sind nur Jodionen in der zu prüfenden Lösung enthalten, so entsteht mit Chlorwasser naturgemäß zuerst eine violette Färbung im Chloroform, die durch weiteres Chlorwasser vollkommen verschwindet; sind nur Bromionen in der Lösung vorhanden, so bildet sich bei Zugabe des ersten Tropfens Chlorwasser in Chloroform sofort eine Braunfärbung.

In ein Reagensglas gebe man einen Tropfen Brom- und Jodkaliumlösung, verdünne etwas mit Wasser, füge 2 ccm Chloroform und dann einen Tropfen

Chlorwasser zu und schüttele um. Man beobachte die intensive Violettfärbung des Chloroforms. Dann füge man weiter Chlorwasser hinzu, bis die violette Farbe im Chloroform verschwindet und einer braunen von elementarem Brom Platz macht.

c) In der Vorprüfung kann die Gegenwart von Brom und Jod bereits durch das Verhalten der Bromide und Jodide gegen konzentrierte Schwefelsäure festgestellt werden. Letztere oxydiert teilweise den primär entstehenden Brom- und Jodwasserstoff zu elementarem braunen Brom und dunkelbraunem Jod:  $KBr + H_2SO_4 = HBr + KHSO_4$ , und  $2 HBr + H_2SO_4 = SO_2 + 2 H_2O + 2 Br$ .

Man übergieße auf einem kleinen Uhrglase etwas festes Kaliumbromid und -jodid mit konzentrierter Schwefelsäure, beobachte die Entwicklung von stechend riechender schwefeliger Säure sowie die Abscheidung von braunem Brom und dunklem Jod.

d) Bei den Reaktionen der Salzsäure ist bereits erwähnt worden, daß man die Gegenwart von Chloriden neben Bromiden und Jodiden durch Destillation der zu prüfenden Substanz mit Kaliumbichromat und konzentrierter Schwefelsäure feststellen kann. Nur die Chloride liefern ein flüchtiges Chromylchlorid,  $CrO_2Cl_2$ , während Brom und Jod als Elemente in Freiheit gesetzt werden und als solche überdestillieren:  $6 HJ + 2 CrO_3 = 6 J + 3 H_2O + Cr_2O_3$ . Der Nachweis von Chromsäure im Destillat ist also ein Beweis für das Vorhandensein von Chlor.

**2. Sonderreaktionen der Blausäure, HCN.** a) Die Blausäure, die, wie erwähnt, in ihren Salzen Ähnlichkeit mit den Halogenwasserstoffsäuren zeigt, unterscheidet sich von diesen vor allem durch ihre sehr geringe Stärke. Ihre Salze sind deshalb in wässrigen Lösungen stark hydrolysiert, so daß sie nach freier Blausäure riechen. Durch schwache und verdünnte Säuren, wie Essigsäure und sogar Kohlensäure, ist die Blausäure in Freiheit zu setzen und durch schwaches Erwärmen aus der Lösung zu verflüchtigen. Man kann sie infolgedessen auf diesem Wege leicht von den Halogenwasserstoffsäuren trennen. Versetzt man nämlich eine schwach angesäuerte, cyankalische Lösung reichlich mit Natriumbicarbonat und leitet einen Kohlensäurestrom durch die Lösung oder kocht auch nur, so verflüchtigt sich die Blausäure vollständig, so daß im Rückstand auf Halogenwasserstoffsäuren geprüft werden kann. Die überdestillierende Blausäure kann in einer Silbernitratlösung aufgefangen und als weißes, in Salpetersäure unlösliches Silbercyanid,

$\text{AgCN}$ , nachgewiesen werden. Dasselbe zersetzt sich bei schwachem Glühen leicht in metallisches Silber und Cyangas,  $2\text{AgCN} = 2\text{Ag} + (\text{CN})_2$ . — Außerdem kann die Blausäure aus neutraler Lösung durch Nickelsulfat als Nickelcyanid,  $\text{Ni}(\text{CN})_2$ , ausgefällt werden und das Filtrat dann auf Halogenwasserstoffsäuren untersucht werden.

In einem kleinen Kölbchen versetze man etwas Wasser mit zwei Tropfen Cyankaliumlösung und dann mit 1 g Natriumbicarbonat. Man verschließe das Kölbchen mit einem doppelt durchbohrten Stopfen, durch dessen eine Bohrung eine Gaseinleitungsrohre bis in die Flüssigkeit reicht, während die andere Bohrung führendes Gasableitungsrohrchen kurz unter dem Stopfen endigt. Man schicke durch die erstere Rohre unter schwachem Erwärmen der Lösung im Kölbchen einen Kohlensäurestrom aus einem Kippapparat und leite die entweichenden Gase in ein mit Wasser beschicktes Reagensglas. Zwischen Kippapparat und Kölbchen schaltet man zweckmäßig eine kleine Waschflasche mit 30 proz. Natronlauge ein, um jede mitgerissene Säure zurückzuhalten. Man wechsele nach einviertelstündiger Destillation das Wasser im Reagensglase und beobachte, ob bei erneuter Vorlage von Wasser mit Silbernitrat ein Niederschlag von Silbercyanid erfolgt, oder ob noch ein Geruch nach Blausäure festzustellen ist. Die im Kölbchen verbleibende Lösung prüfe man durch Geruch oder nach einer der folgenden Reaktionen auf Blausäure.

b) Berlinerblaureaktion. Die Blausäure kann sehr leicht als Berlinerblau nachgewiesen werden. Kocht man eine cyanalkalihaltige Lösung mit Alkalilauge und einem Tropfen Ferrosulfatlösung, so bildet sich zuerst Ferrocyanid,  $\text{Fe}(\text{CN})_2$ , das mit überschüssigem Cyanalkali komplexes Ferrocyanalkali bildet:  $2\text{KCN} + \text{FeSO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}(\text{CN})_2$  und  $4\text{KCN} + \text{Fe}(\text{CN})_2 = \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Das auf diese Weise gebildete Ferrocyanalkali kann durch Zugabe von Ferrisalz in Berlinerblau übergeführt werden:  $3\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 4\text{FeCl}_3 = \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + 12\text{KCl}$ .

Man versetze in einem Reagensglase etwas Wasser mit einem Tropfen Cyankaliumlösung, füge etwas Natronlauge und dann einen Tropfen einer frisch hergestellten Ferrosulfatlösung zu. Man beobachte, wie zuerst gelbes Ferrocyanid ausfällt, das sich beim Erwärmen leicht auflöst. Man verwende nur eine ganz geringe Menge Ferrosulfat, da sonst das gesamte Cyan an Eisen als Ferrocyanid gebunden wird und zur Überführung desselben in komplexes Ferrocyanalkali kein Cyankalium mehr vorhanden ist. Nach kurzem Kochen säure man die abgekühlte Lösung mit Salzsäure an und versetze nur mit einem Tropfen Ferrichlorid, wonach man die intensive Blaufärbung der Flüssigkeit beobachten kann.

c) Rhodanreaktion. Durch Kochen mit gelbem Schwefelammonium,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ , das leicht den Polysulfidschwefel abgibt, kann

man Cyanalkali in Rhodanalkali überführen:  $\text{KCN} + \text{S} = \text{KCNS}$ . Das Rhodanalkali kann man nach dem Ansäuern mit Salzsäure mittels Ferrisalz durch die Bildung von tiefrotem Ferrirhodanid nachweisen:  $3 \text{KCNS} + \text{FeCl}_3 = \text{Fe}(\text{CNS})_3 + 3 \text{KCl}$ .

In einem kleinen Porzellantiegelchen dampfe man auf dem Wasserbad einen Tropfen einer Cyankaliumlösung mit gelbem Schwefelammonium bis zur Trockne ein, nehme den Rückstand in verdünnter Salzsäure auf und versetze mit Eisenchloridlösung. Die Reaktion ist um so deutlicher, je konzentrierter die Lösungen sind.

d) Ferrocyanakupferreaktion. Eine verdünnte Suspension von Ferrocyanakupfer erfährt durch Zugabe von Cyanalkali eine Aufhellung ihrer Färbung oder eine vollständige Entfärbung je nach der Konzentration der verwendeten Cyanalkalilösung.

Man stelle sich in einem bis zur Hälfte gefüllten Reagensglase eine ganz verdünnte Kupferlösung her, die man mit einem Tropfen Ferrocyanalkalium versetzt, so daß gerade eine eben sichtbare Braunrotfärbung in der Lösung auftritt. Dann füge man einen einzigen Tropfen Cyankalium zu und beobachte das vollkommene Verschwinden der Braunfärbung.

Zum Nachweis der Blausäure in einer Analysesubstanz kocht man in bereits mehrfach angeführter Weise die ursprüngliche Substanz zur Ausfällung der Metalle und zur Bildung von Cyannatrium mit einer konzentrierten Sodalösung. Diese Lösung verwendet man zu obigen Reaktionen. Beachtenswert ist aber, daß von allen Cyaniden das Quecksilbercyanid,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ , sich beim Kochen mit Soda und Natronlauge nicht umsetzt. Es ist zwar in Wasser löslich, aber darin sehr gering dissoziiert, wie die meisten Quecksilbersalze, so daß bei der Zufügung von Carbonat- oder Hydroxylionen der Wert des Löslichkeitsprodukts für Quecksilbercarbonat bzw. -oxyd nicht erreicht wird. Das Quecksilbercyanid geht deshalb beim Kochen mit Soda unverändert in die alkalische Lösung. Um in derselben Cyanwasserstoffsäure nachzuweisen, muß man zuerst das darin vorhandene Quecksilber mittels Schwefelwasserstoff ausfällen, der Quecksilbercyanid unter Bildung von Quecksilbersulfid zersetzt.

### Gruppe C.: Schweflige Säure und Thioschwefelsäure.

1. Allgemeiner Nachweis von Schwefel. In anorganischen Substanzen kann ein Schwefelgehalt, ganz gleichgültig in welcher Bindungsform und welcher Verbindung er darin vorhanden ist, dadurch nachgewiesen werden, daß man

- a) durch kräftige Oxydationsmittel den Schwefel jeweils in Schwefelsäure bzw. in Sulfat überführt und dies in bekannter Reaktion nachweist, oder
- b) durch Reduktion Sulfid oder Schwefelwasserstoff bildet und die Gegenwart desselben, wie bekannt, feststellt.

a) Die Oxydation von Schwefelverbindungen zu Sulfaten. Die einwandfreie Überführung des Schwefels beliebiger Schwefelverbindungen in Sulfatschwefel geschieht durch oxydierendes Schmelzen mit einem Gemisch von Soda und Salpeter oder Soda und Kaliumchlorat. Hauptsächlich gelingt es dadurch in Erzen und Mineralien einen Schwefelgehalt festzustellen. Man pulverisiert die zu untersuchende Substanz feinst und mischt sie mit der zwölffachen Menge eines Gemisches von kalzinierter Soda und Salpeter (oder Chlorat) 6:1. Durch allmähliches, gelindes Erhitzen bis zum vollständigen Erweichen der Masse wird der vorhandene Schwefel zu Sulfat oxydiert.

In vielen Fällen ist auch eine Oxydation der schwefelhaltigen Verbindung auf nassem Wege möglich, besonders dann, wenn es sich darum handelt, in löslichen Verbindungen einen Schwefelgehalt festzustellen. Die Oxydation kann in diesem Falle geschehen durch die üblichen Oxydationsmittel, wie konzentrierte Salpetersäure, Königswasser, Kaliumchlorat in saurer Lösung, Wasserstoffsperoxyd usf. Hat man aber unlösliche Substanzen auf Schwefel zu prüfen, so ist stets die Oxydation auf trockenem Wege, d. h. im Schmelzfluß vorzuziehen.

Wie oben angegeben, oxydiere man etwas Schwefeleisen oder Pyrit durch Schmelzen mit Soda und Salpeter, koche die Schmelze mit Wasser aus, filtriere und prüfe die erhaltene Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Chlorbarium auf Sulfat. Zur Durchführung der nassen Oxydation erwärme man einen Tropfen Schwefelammonium mit 1 ccm 3 proz. Wasserstoffsperoxyd, säure die Lösung nach einigem Kochen mit Salzsäure an und beobachte nach Zusatz von Chlorbariumlösung das fein kristallinisch ausfallende, bekannte Bariumsulfat.

b) Die Reduktion von Schwefelverbindungen zu Sulfiden. In ähnlicher Weise wie die Oxydation schwefelhaltiger Substanzen gelingt auch die Reduktion zu Sulfiden sowohl im Schmelzfluß als in Lösung. Die Reduktion im Schmelzfluß führt man am besten mit bzw. auf der Kohle bei Gegenwart von Soda durch. Es ist dies die bereits bei der Schwefelsäure erwähnte Heparreaktion, die darauf beruht,

daß sich bei Gegenwart von Soda lösliches Natriumsulfid,  $\text{Na}_2\text{S}$ , bildet, das auf einem Silberstück sofort einen schwarzen Fleck von Silbersulfid erzeugt. Nach dieser Reaktion kann jeglicher Schwefelgehalt, gleichzeitig in welcher Bindungsform der Schwefel vorhanden ist, nachgewiesen werden.

Die Reduktion auf nassem Wege gelingt wohl bei Sulfiten und Thiosulfaten, nicht aber bei Sulfaten, so daß auf nassem Wege nur der als Sulfit, Thiosulfat und schon ursprünglich als Sulfidschwefel vorhandene Schwefel durch die Bildung von Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden kann. Die Reduktion der eben genannten Schwefelsauerstoffverbindungen bzw. ihre Überführung in Schwefelwasserstoff gelingt leicht durch schwaches Erwärmen mit metallischem Zink und Salzsäure (1 Tl. Wasser + 1 Tl. konz. Salzsäure). Der nach der Reaktion:  $\text{Zn} + 2 \text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$  entstehende Wasserstoff reduziert die vorhandenen Schwefelverbindungen (mit Ausnahme der Sulfate) zu Schwefelwasserstoff, der als Gas aus der Lösung entweicht. Dieser letztere kann leicht, wie bereits bei den Reaktionen des Schwefelwasserstoffs beschrieben, nachgewiesen werden mittels Silbernitrat- oder einer neutralen oder alkalischen Bleilösung auf einem Filtrierpapierstreifen. Unter Schwarzfärbung entsteht dann Schwefelsilber,  $\text{Ag}_2\text{S}$ , bzw. Bleisulfid,  $\text{PbS}$ .

Zu einigen Kubikzentimetern Wasser in einem Reagensglase füge man einen Tropfen einer Natriumthiosulfatlösung, dann ein Stückchen granuliertes Zink und Salzsäure (1 : 1). Man erwärme über einer schwachen Flamme und halte in das Reagensglas einen Filtrierpapierstreifen, der mit einer alkalischen Bleilösung getränkt ist. Die letztere bereitet man sich, indem man etwas Bleinitratlösung mit überschüssiger Natronlauge so lange versetzt, bis das zuerst ausfallende Bleioxydhydrat sich im Überschuß wieder gelöst hat. Man beobachte, wie rasch und intensiv die Schwarzfärbung des Bleipapiers erfolgt.

**2. Schweflige Säure,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ .** a) Die schweflige Säure ist eine schwache Säure und infolgedessen aus ihren Salzen, den Sulfiten, leicht in Freiheit zu setzen. Verdünnte Mineralsäure entwickelt aus Sulfiten beim Erwärmen stechend riechendes Schwefeldioxyd,  $\text{SO}_2$ , da die schweflige Säure leicht in ihr Anhydrid und Wasser zerfällt:  $\text{H}_2\text{SO}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$ . Durch den Geruch ist letzteres sehr leicht festzustellen. Konzentrierte Schwefelsäure entwickelt aus den Sulfiten Schwefeldioxyd in heftiger Reaktion. Das entweichende Gas kann als Schwefeldioxyd auch durch die Abscheidung von Jod aus jodsaurem Kalium

charakterisiert werden:  $2 \text{HJO}_3 + 5 \text{SO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{J} + 5 \text{H}_2\text{SO}_4$ . Das frei gewordene Jod kann durch die Bildung von blauer Jodstärke mit einer Stärkelösung erkannt werden. Durch größere Mengen schwefliger Säure verschwindet aber die Blaufärbung wieder, da das ausgeschiedene Jod in Jodwasserstoffsäure übergeführt wird:  $2 \text{J} + \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{HJ}$ .

Man löse sich etwas jodsaures Kalium mit wenig Wasser auf, versetze die wässrige Lösung mit 2 Tropfen Stärkelösung und tränke einen Filtrierpapierstreifen in der Flüssigkeit. In einem Reagensglase erwärme man etwas Natriumsulfit mit verdünnter Schwefelsäure, überzeuge sich von dem Geruch des entweichenden Schwefeldioxyds, halte schließlich in die Mündung des Reagensglases den eben hergestellten Filtrierpapierstreifen und beobachte die auftretende Blaufärbung. Man kann meistens feststellen, daß die Erkennung der schwefligen Säure durch Geruch schärfer ist als die Reaktion des Kaliumjodatstärkepapiers.

b) Von den Salzen der schwefligen Säure, den Sulfiten, sind nur die Alkalisalze in Wasser reichlich löslich. Die Löslichkeit der Sulfiten in Wasser, also in neutraler Lösung, gleicht der Löslichkeit der Sulfate. So sind beispielsweise die Sulfiten der alkalischen Erden, Barium-, Strontium- und Calciumsulfit, in ähnlicher Weise in Wasser unlöslich, wie die entsprechenden Sulfate. Ähnlich verhält es sich mit Blei- und Silbersulfit. Doch sind zum Unterschied von den Sulfaten die Sulfiten durchweg in Mineralsäure löslich, infolge der schwachsauren Eigenschaften der schwefligen Säure, die durch Mineralsäuren freigemacht wird. So lösen sich Barium-, Strontium- und Calciumsulfit zum Unterschied von Barium-, Strontium- und Calciumsulfat spielend leicht in Salzsäure auf unter Entwicklung von schwefliger Säure. Auf Grund dieses Verhaltens kann man in salzsaurer Lösung auch bei Gegenwart von Sulfiten Sulfate mit Bariumchlorid nachweisen.

Man löse sich etwas Natriumsulfit in Wasser auf, versetze die neutrale Lösung mit Chlorbarium und beobachte den ausfallenden, weißen Niederschlag, der fast ähnlich wie Bariumsulfat aussieht. Dann füge man etwas verdünnte Salzsäure hinzu und beobachte, wie bereits in der Kälte glatte Lösung der Fällung erfolgt.

c) Die schweflige Säure sowohl als ihre Salze können durch ihre intensive Reduktionswirkung, welche auf ihrer leichten Oxydierbarkeit beruht, erkannt werden. Schweflige Säure sowohl als Sulfiten oxydieren sich bereits beim Stehen an der Luft allmählich zu Schwefelsäure bzw. Sulfaten. Diese Oxydation geht mit ausgesprochenen Oxydations-

mitteln, wie z. B. Jod, Wasserstoffsperoxyd, Kaliumpermanganat, sehr rasch vor sich. Infolgedessen wird verdünnte Jod- und Permanganatlösung von schwefliger Säure sofort entfärbt:  $2\text{J} + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HJ}$  und  $2\text{KMnO}_4 + 6\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{KHSO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ . Die durch Oxydation gebildete Schwefelsäure kann dann in salzsaurer Lösung mit Chlorbarium nachgewiesen werden. Gewöhnlich führt man die Oxydation der schwefligen Säure in salzsaurer Lösung mit Wasserstoffsperoxyd oder Chlorwasser aus:  $2\text{Cl} + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$ .

Die Reduktionswirkung der schwefligen Säure tritt auch dadurch in Erscheinung, daß die Sulfiten der Edelmetalle, z. B. Silber- und Quecksilbersulfit, sich beim Erhitzen unter Abscheidung von Metall oder einer niederen Oxydationsstufe und unter Bildung von Sulfat oder Schwefelsäure zersetzen:  $2\text{Ag}_2\text{SO}_3 = \text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{Ag}$  und  $2\text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HCl} + 2\text{HgCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ . Mit mehr schwefliger Säure wird auch das Quecksilberchlorür,  $\text{HgCl}$ , zu metallischem Quecksilber reduziert.

Man versetze eine mit verdünnter Salzsäure angesäuerte Lösung von Natriumsulfit mit Chlorbarium, filtriere von eventuell gebildetem Bariumsulfat, das sich infolge eines Sulfatgehaltes des Sulfiten gebildet haben könnte, ab und versetze die klare Lösung mit etwas Chlorwasser, Jod- oder Permanganatlösung. Man beobachte, wie sofort bereits in der Kälte eine Fällung von Bariumsulfat eintritt und die Jod- und Permanganatlösung entfärbt wird. Ferner versetze man eine neutrale Natriumsulfitlösung mit einem Tropfen Silbernitrat, beobachte, wie zunächst weißes Silbersulfit ausfällt, das aber beim Erwärmen allmählich grau wird infolge abgeschiedenen Silbers. Ferner versetze man etwas Mercurichloridlösung mit Natriumsulfit, beobachte zuerst die Fällung von unlöslichem Quecksilberchlorür und schließlich beim Erwärmen die Bildung von grauem Quecksilbermetall, besonders dann, wenn man noch etwas mehr Sulfitlösung hinzufügt.

**3. Thioschwefelsäure,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .** a) Die Thioschwefelsäure oder unterschweflige Säure ist wie die schweflige Säure zum Unterschied von der Schwefelsäure eine schwache Säure. Sie wird durch verdünnte Mineralsäuren leicht in Freiheit gesetzt. Sie ist aber unbeständig und zerfällt alsbald unter Schwefelabscheidung in Schwefeldioxyd und Wasser:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{NaCl}$  und  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{S}$ . Infolge dieses Zerfalls entwickeln die Thiosulfate mit Mineralsäuren ähnlich wie die Sulfiten besonders beim Erwärmen der Lösung stechend

riechendes Schwefeldioxyd. Sie unterscheiden sich aber von diesen durch die gleichzeitige Abscheidung von feinverteiltem Schwefel, der die Reaktionsflüssigkeit milchig trübt. Der Zerfall der Thioschwefelsäure erfolgt um so rascher, je konzentrierter die Lösung ist. In verdünnten Thiosulfatlösungen tritt erst nach einigem Stehen Opaleszenz auf.

In einem Reagensglase versetze man einige Kubikzentimeter Wasser mit einem Tropfen Thiosulfatlösung, säure mit verdünnter Salzsäure an und beobachte die langsam eintretende Schwefelabscheidung. Man erwärme die Lösung und beobachte, wie dieselbe stärker und allmählich gelb wird und wie die Flüssigkeit nach schwefeliger Säure riecht.

b) Die Salze der Thioschwefelsäure, die Thiosulfate, besitzen fast durchgehends eine größere Löslichkeit als die Sulfate und Sulfiten. Diese größere Löslichkeit tritt vor allem deutlich bei den Erdalkalithiosulfaten zutage. Das Barium-, Strontium- und Calciumthiosulfat sind bedeutend löslicher als die entsprechenden Sulfate und Sulfiten. Die Reihenfolge der Löslichkeit der Erdalkalisalze ist aber dieselbe, wie bei den Sulfaten. Am löslichsten ist das Calciumthiosulfat, am unlöslichsten das Bariumthiosulfat, während Strontiumthiosulfat mit seiner Löslichkeit in der Mitte zwischen beiden steht. Diese Löslichkeit der Erdalkalithiosulfate in Wasser kann zur Trennung der Thiosulfate von den Sulfiten und Sulfaten benutzt werden.

Man bereite sich etwa 5 ccm konzentrierter Natriumthiosulfatlösung, verteile sie in drei Reagensgläser und versetze den ersten Teil mit Chlorbarium-, den zweiten mit Chlorstrontium- und den dritten mit Chlorcalciumlösung. Man beobachte, wie nur in der ersten Lösung nach einiger Zeit und erst bei kräftigem Durchschütteln der Lösung zwecks Aufhebung der leicht eintretenden Übersättigung Bariumthiosulfat in ziemlich großen Kristallen ausfällt, die durch geringen Wasserzusatz und gelindes Erwärmen wieder leicht in Lösung zu bringen sind. Die beiden anderen Lösungen bleiben klar.

c) Die Salze der Thioschwefelsäure sind sowohl in neutraler Lösung als auch in saurer, ähnlich wie die Sulfiten, starke Reduktionsmittel. In neutraler Lösung entfärbt z. B. Natriumthiosulfat Jod unter Bildung von Natriumtetrathionat:  $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{J} = \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaJ}$ . In saurer Lösung dagegen wirkt die durch den Zerfall der Thioschwefelsäure gebildete schwefelige Säure reduzierend gemäß den Gleichungen, die bei den Reduktionswirkungen der schwefeligen Säure aufgeführt sind. Erwähnenswert ist noch, daß eine neutrale Thiosulfatlösung mit Silbernitrat weißes Silberthiosulfat liefert:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{AgNO}_3 = 2\text{NaNO}_3 + \text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Da Silberthiosulfat in Alkalithiosulfat

löslich ist:  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2\text{NaAgS}_2\text{O}_3$ , so löst sich beim tropfenweisen Zusatz von Silbernitratlösung zu einer Alkalithiosulfatlösung zuerst der entstehende Niederschlag wieder auf. Die mit mehr Silbernitrat schließlich erzielte dauernde, weiße Fällung wird sehr rasch gelbbraun und schließlich unter Bildung von Schwefelsilber,  $\text{Ag}_2\text{S}$ , schwarz:  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ag}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4$ . In ähnlicher Weise fällt Bleiacetat zuerst weißes Bleithiosulfat, das sich besonders beim Erwärmen unter Bildung von Schwefelblei schwarz färbt:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 = \text{PbS}_2\text{O}_3 + 2\text{CH}_3\text{COONa}$  und  $\text{PbS}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{PbS} + \text{H}_2\text{SO}_4$ .

Man versetze in zwei Reagensgläsern verdünnte Natriumthiosulfatlösung mit Silbernitrat- und mit Bleiacetatlösung und beobachte die in der Kälte auftretenden weißen Fällungen, die sich beim Erwärmen sehr rasch schwärzen.

d) Zum Nachweis von Thiosulfat in neutraler Lösung kann eine konzentrierte Ferrichloridlösung benutzt werden, die eine allerdings schnell verschwindende Violettfärbung von Ferrithiosulfat hervorruft:  $2\text{FeCl}_3 + 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3 + 6\text{NaCl}$ . Das Ferrithiosulfat zersetzt sich unter Entfärbung der Lösung:  $\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3 = \text{FeS}_2\text{O}_3 + \text{FeS}_4\text{O}_6$ .

Zum Nachweis von **Schwefelwasserstoff, schwefliger Säure, Thioschwefelsäure und Schwefelsäure nebeneinander** stellt man sich in schon oft erwähnter Weise durch Kochen mit konzentrierter Sodalösung eine Lösung der Alkalisalze der eben genannten Säuren her. In der etwas verdünnten alkalischen Sodalösung fällt man zunächst durch Zugabe von Zinkacetat oder besser Cadmiumacetat das vorhandene Sulfid als Zinksulfid bzw. Cadmiumsulfid aus. Der Niederschlag, der aus diesem Sulfid und Zink- bzw. Cadmiumcarbonat besteht, wird abfiltriert und kann, falls er nicht deutlich die gelbe Farbe des Cadmiumsulfids zeigt, besonders auf Schwefelwasserstoff geprüft werden. Das alkalische Filtrat wird gerade neutralisiert und mit einer doppelt normalen Strontiumnitratlösung versetzt. Der Niederschlag enthält Strontiumsulfat und Strontiumsulfit, während Strontiumthiosulfat in Lösung bleibt. Nach der Filtration kann das Filtrat zur Erkennung dieses letzteren mit Salzsäure angesäuert und eine entstehende Schwefelabscheidung bzw. Schwefeldioxydentwicklung beim Erwärmen beobachtet werden. Den Niederschlag von Strontiumsulfat und Strontiumsulfit behandelt man mit verdünnter Salzsäure. Bleibt dabei ein Rückstand, so ist

damit die Gegenwart von Strontiumsulfat und damit diejenige von Schwefelsäure nachgewiesen. Man filtriert in diesem Falle von dem Strontiumsulfat ab und versetzt das Filtrat, nachdem man vorher durch Geruch auf schweflige Säure geprüft hat, mit Chlorwasser oder Wasserstoffsperoxyd. Bei Gegenwart von schwefliger Säure fällt aufs neue jetzt eine Fällung von Strontiumsulfat aus.

### Gruppe D: Salpetrige Säure, unterchlorige Säure, Chlorsäure, Überchlorsäure.

1. **Salpetrige Säure,  $\text{HNO}_2$ .** Die salpetrige Säure besitzt Ähnlichkeit mit der Salpetersäure. Sie ist wie diese eine endotherme Verbindung und zerfällt leicht unter Sauerstoffabgabe in Stickoxyde und Wasser:  $2\text{HNO}_2 = 2\text{NO} + \text{O} + \text{H}_2\text{O}$ . Infolgedessen gelten alle Reaktionen, die bei der Salpetersäure aufgeführt wurden, auch für die salpetrige Säure, da diese durchweg auf dem ähnlichen Zerfall der Salpetersäure in Stickoxyd und Sauerstoff beruhen.

Die Salze der salpetrigen Säure, die Nitrite, besitzen ähnlich den Nitraten eine ausgezeichnete Löslichkeit in Wasser, so daß es für die salpetrige Säure wie für die Salpetersäure keine charakteristische unlösliche Fällung gibt, durch die ihr Nachweis möglich wäre. Die Reaktionen auf salpetrige Säure sind deshalb wie diejenigen auf Salpetersäure Farbreaktionen.

a) Die salpetrige Säure unterscheidet sich von der Salpetersäure vor allem dadurch, daß sie eine sehr schwache Säure ist und durch schwache und verdünnte Säuren, wie beispielsweise Essigsäure, leicht in Freiheit gesetzt werden kann. Da die salpetrige Säure aber nicht beständig ist, sich vielmehr bereits in der Kälte in Stickoxyde und Wasser zersetzt, so lassen sich die Nitrite leicht dadurch erkennen, daß bereits beim Ansäuern mit Essigsäure ein intensiver Geruch nach Stickoxyden auftritt:  $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NaHSO}_4 + \text{HNO}_2$  und  $2\text{HNO}_2 = \text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Die gebildeten Stickoxyde entweichen aus der Reaktionsflüssigkeit als braune Gase. In konzentrierten Nitritlösungen entsteht beim Zersetzen mit Mineralsäuren oder Essigsäure eine grünlich-blaue Färbung durch die in der Flüssigkeit gelösten Stickoxyde.

Man versetze in einem Reagensglase einige Tropfen einer verdünnten Natriumnitritlösung mit verdünnter Essigsäure und beobachte, wie bereits in

der Kälte sich über der Reaktionsflüssigkeit braune Dämpfe sammeln. Man erwärme schwach und stelle fest, daß der Geruch nach Stickoxyden lebhaft auftritt.

b) Eine Ferrosulfatlösung wird von einer mit Schwefelsäure schwach angesäuerten Nitritlösung sofort dunkel gefärbt, ohne daß, wie bei der Salpetersäure, noch ein Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure notwendig wäre. Die salpetrige Säure oxydiert bereits ohne dieselbe Ferrosulfat zu Ferrisulfat unter Stickoxydbildung:  $2 \text{FeSO}_4 + 2 \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2 \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Das bei dieser Reaktion in reichlicher Menge entstehende Stickoxyd wird von dem im Überschuß vorhandenen Ferrosulfat unter Bildung charakteristisch gefärbter Verbindungen:  $\text{FeSO}_4 \cdot x \text{NO}$  aufgenommen.

Man stelle sich eine frische, konzentrierte Ferrosulfatlösung her und gebe in dieselbe einen Tropfen einer mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Nitritlösung. Man beobachte die außerordentlich intensive Farbreaktion.

c) Die salpetrige Säure zeigt, wie bereits erwähnt, die Oxydationswirkungen der Salpetersäure noch stärker. Sie scheidet aus Jodkalium zum Beispiel im Gegensatz zu Salpetersäure in verdünnter schwefelsaurer Lösung sofort Jod aus:  $\text{HNO}_2 + \text{HJ} = \text{J} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ . Doch teilt sie diese Oxydationsreaktion wie viele andere mit anderen Oxydationsmitteln, wie z. B. Wasserstoffsperoxyd, Chromsäure, Eisenchlorid usw., so daß dadurch nur dann auf salpetrige Säure geprüft werden kann, wenn die Abwesenheit anderer Oxydationsmittel feststeht.

Man versetze in einem Reagensglase eine kleine Menge einer mit Schwefelsäure angesäuerten Nitritlösung mit einem Tropfen Jodkaliumlösung und beobachte die sofortige Abscheidung von braunem Jod. Doch überzeuge man sich, daß eine mit Schwefelsäure angesäuerte Jodkaliumlösung, mit einem Tropfen Eisenchlorid versetzt, in ähnlicher Weise Jodabscheidung gibt.

d) Geringe Mengen von salpetriger Säure sind mit einer eßigsauren Lösung von Sulfanilsäure und  $\alpha$ -Naphthylamin nachzuweisen. Die Reaktion beruht auf der Bildung eines intensiv gefärbten Azofarbstoffes und wird vor allem angewandt, wenn es sich darum handelt, salpetrige Säure in Trinkwasser nachzuweisen. Salpetrige Säure kann in Wasser als Oxydationsprodukt von Ammoniak vorhanden sein, das seinerseits als Spaltprodukt von stickstoffhaltigen organischen Substanzen in das Wasser gelangt. Die Gegenwart von Ammoniak und salpetriger Säure wird als Zeichen dafür angesprochen, daß das Wasser

in Zersetzung bzw. Fäulnis befindliche organische Substanzen enthält und vom hygienischen Standpunkt aus zu beanstanden ist.

Auf ähnlicher Reaktion, d. h. auf der Bildung eines intensiv gefärbten Azofarbstoffes, beruht der Nachweis der salpetrigen Säure mit salzsaurem *m*-Diamidobenzol (Bildung von Bismarckbraun) in der mit Salzsäure angesäuerten, zu prüfenden Lösung.

Man stelle sich eine Lösung von 0,5 g Sulfanilsäure in 150 g verdünnter Essigsäure her, koche 0,2 g *α*-Naphthylamin mit 20 ccm Wasser aus, setze dann 150 ccm Essigsäure zu und mische die beiden Lösungen. In einem größeren Reagensglase versetze man einen Tropfen einer verdünnten Nitritlösung bis zur Füllung des Reagensglases mit Wasser und füge dann 2 ccm der bereiteten Mischung zu. Man beobachte die nach kurzer Zeit eintretende rote, intensive Färbung.

e) Da die salpetrige Säure ähnliche Reaktion zeigt wie die Salpetersäure, so ist diese letztere bloß dann nachweisbar, wenn die salpetrige Säure aus der Lösung beseitigt ist. Es gelingt dies verhältnismäßig rasch durch Kochen der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung mit Harnstoff:  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 2 \text{HNO}_2 = \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{N}_2$ . Die salpetrige Säure wird bei dieser Reaktion als Stickstoff verflüchtigt. In ähnlicher Reaktion gelingt die Vertreibung der salpetrigen Säure durch andauerndes Kochen in neutraler Lösung mit Ammoniumchlorid. Doch verläuft die Reaktion viel langsamer als mit Harnstoff. Bei diesem Kochen von Nitritlösungen entsteht immer freie salpetrige Säure, die sich unter Bildung von Salpetersäure zersetzt:  $3 \text{HNO}_2 = \text{HNO}_3 + 2 \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ . So entstehen bei dieser Zerstörung der salpetrigen Säure immer kleine Mengen Salpetersäure. Infolgedessen sind ursprünglich vorhandene kleine Mengen von Salpetersäure neben salpetriger Säure nicht zu erkennen. Dagegen bereitet es keine Schwierigkeiten, namhaftere Mengen Salpetersäure neben salpetriger Säure festzustellen.

Man versetze in einem kleinen Becherglase 20 ccm Wasser mit einem Tropfen Natriumnitrit- und Natriumnitratlösung, säure mit Schwefelsäure an und füge einige Kristalle Harnstoff zu der Lösung. Man koche etwa 10 Minuten lang, d. h. so lange, bis die Stickstoffentwicklung in der Flüssigkeit aufgehört hat und prüfe dann in gewohnter Weise nach der Ferrosulfatreaktion auf Salpetersäure in der nunmehr von der salpetrigen Säure befreiten Lösung.

**2. Chlorsauerstoffsäuren: Unterchlorige Säure,  $\text{HClO}$ , Chlorsäure,  $\text{HClO}_2$ , und Überchlorsäure,  $\text{HClO}_4$ .** a) Allgemeiner Chlornachweis. In anorganischen Substanzen kann ein Chlorgehalt, gleichgültig ob derselbe in

Chlorid-, Hypochlorit-, Chlorat- oder Perchloratbindung vorliegt, dadurch nachgewiesen werden, daß man durch starkes Glühen, zweckmäßig unter Zusatz von calcinierter Soda, Chloride erzeugt und diese in bekannter Reaktion mit Silbernitrat nachweist. Die Salze der Chlorsauerstoffsäuren zersetzen sich nämlich beim Glühen restlos in Chloride und Sauerstoff, und zwar am leichtesten die Hypochlorite, schwieriger die Chlorate und am schwierigsten die Perchlorate, z. B.  $\text{KClO}_4 = \text{KCl} + 4\text{O}$ .

Auch in wässriger Lösung ist eine Reduktion, wenigstens der Hypochlorite und Chlorate zu Chloriden, nicht aber der Perchlorate, durch die üblichen Reduktionsmittel, wie schweflige Säure, Zink und Säure oder Lauge möglich. Am leichtesten lassen sich die Hypochlorite, schwieriger wieder die Chlorate reduzieren. Doch erfolgt sogar in alkalischer Lösung glatte Überführung der Chlorate in Chloride mit Zinkstaub oder Devardascher Legierung (Kupfer—Zink—Aluminium-Legierung):  $\text{KClO}_3 + 3\text{Zn} + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{KCl}$ .

Man gebe in ein kleines Porzellantiegelchen etwas Kaliumperchlorat, schmelze so lange, bis die Sauerstoffentwicklung aufgehört hat und nehme den Rückstand mit Wasser auf. Die mit Salpetersäure schwach angesäuerte Lösung versetze man mit einem Tropfen Silbernitrat und stelle die sofortige Bildung von käsigem Chlorsilber fest. — Ferner koche man ein Körnchen Kaliumchlorat mit Natronlauge und etwas metallischem Zink, säure mit Salpetersäure an und weise mit Silbernitrat ebenfalls das gebildete Chlorid nach.

In organischen Substanzen wird ein Chlorgehalt durch Erhitzen mit gebranntem Kalk oder metallischem Natrium ermittelt. Das gebildete Chlorcalcium bzw. Chlornatrium wird mit Wasser ausgelaut und das Chlorid wieder mit Silbernitrat nachgewiesen.

b) Unterchlorige Säure. Die Stärke sowie die Beständigkeit der Chlorsauerstoffsäuren und ihrer Salze nimmt mit steigendem Sauerstoffgehalt zu. Am unbeständigsten sind die unterchlorige Säure und die Hypochlorite, am beständigsten die Perchlorsäure und die Perchlorate, während die Chlorsäure und die Chlorate in der Mitte zwischen beiden stehen. Aus Hypochloriten macht schon die Kohlensäure der Luft die unterchlorige Säure frei, daher der chlorige Geruch des Chlorkalks. Sämtliche Chlorsauerstoffsäuren sind starke Oxydationsmittel. Die Hypochlorite wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur sowie in neutraler und sogar alkalischer Lösung stark oxydierend. So werden alkalische

Mangan-, Ferro-, Nickel- und Kobaltlösungen sofort von unterchlorigsaurem Natron oxydiert:  $2\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{NaOCl} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Mn}(\text{OH})_3 + \text{NaCl}$  und  $2\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{NaOCl} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Ni}(\text{OH})_3 + \text{NaCl}$ . Auch setzen die Hypochlorite in alkalischer Lösung aus Jodkalium selbst bei Gegenwart von reichlich Alkali Jod in Freiheit, das durch Stärkelösung erkannt werden kann:  $2\text{KJ} + \text{NaOCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{KOH} + 2\text{J} + \text{NaCl}$ . Der Vorgang ist ein Gleichgewichtsprozeß und die Menge gebildeten Jods naturgemäß um so geringer, je größer die Konzentration an Lauge ist. Doch ist immer die Bildung von Jod in geringer Menge durch die empfindliche Stärkereaktion festzustellen und damit die Gegenwart von Hypochlorit zu ermitteln.

Die Neigung der Hypochlorite zum leichten Zerfall äußert sich besonders deutlich beim Fällen einer Hypochloritlösung mit Silbernitrat. Eine neutrale oder schwach salpetersaure Lösung liefert mit Silbernitratlösung zwar zuerst unlösliches Silberhypochlorit,  $\text{AgClO}$ , das sich aber sehr rasch, wie auch andere Hypochlorite, besonders in der Wärme, in die Seitenstufen, in Chlorid und Chlorat, spaltet:  $3\text{AgClO} = 2\text{AgCl} + \text{AgClO}_3$ . Da Silberchlorat in Wasser löslich ist, so erhält man eine Fällung von Chlorsilber.

Man versetze in einem Reagensglase schwach alkalisch gemachte Lösungen von Mangansulfat und Nickelsulfat mit einigen Tropfen Natriumhypochloritlösung und stelle die sofortige Bildung von dunkelbraun gefärbtem Mangani- bzw. Nickelhydroxyd fest. Ferner füge man zu einer Natriumhypochloritlösung einige Tropfen einer konzentrierten Jodkaliumlösung mit etwas Stärkelösung und beobachte die starke Bildung von blauer Jodstärke. Weiter beobachte man, daß eine Natriumhypochloritlösung, in einem Reagensglase mit Silbernitratlösung versetzt, rasch weißes Chlorsilber bildet, und weise das in Lösung befindliche Chlorat durch Reduktion desselben mit schwefliger Säure als Chlorid nach.

e) Chlorsäure. Zum Unterschied von den Hypochloriten oxydieren die Salze der Chlorsäure in alkalischer Lösung nicht. Die Chlorsäure selbst ist bedeutend beständiger als die unterchlorige Säure und die trockenen, neutralen Chlorate zerfallen zum Unterschied von den Hypochloriten erst bei Schmelztemperatur, und zwar zunächst in Chloride und Perchlorate:  $4\text{KClO}_3 = 3\text{KClO}_4 + \text{KCl}$ . In schwefelsaurer Lösung liefern die Chlorate infolge allmählichen Zerfalls der gebildeten freien Chlorsäure Salzsäure und Sauerstoff, in salzsaurer Lösung dagegen entwickeln sie besonders beim Erwärmen Chlor:  $\text{HClO}_3 + 5\text{HCl} = 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{Cl}$ .

Mit konzentrierter Schwefelsäure dagegen liefern sie explosives Chlordioxyd nach der Gleichung:  $2\text{HClO}_3 = 2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ .

In mit schwacher Säure oder mit wenig Mineralsäure angesäuerten Lösungen sind die Chlorate und die Chlorsäure bei Zimmertemperatur ziemlich beständig. Versetzt man deshalb eine schwach mit Salpetersäure angesäuerte Chloratlösung mit Silbernitrat, so erhält man keine Fällung, da Silberchlorat in Wasser löslich ist:  $\text{HClO}_3 + \text{AgNO}_3 = \text{AgClO}_3 + \text{HNO}_3$ . Das Silberchlorat zersetzt sich in der verdünnten sauren Lösung sehr langsam, so daß auf diese Weise Chlorid neben Chlorat nachgewiesen werden kann.

Man stelle sich durch Erwärmen von feinst pulverisiertem Kaliumchlorat mit Wasser eine gesättigte Lösung von Kaliumchlorat her. Einige Tropfen derselben gebe man in eine neutrale Jodkaliumlösung und beobachte, daß bei Zusatz von Stärkelösung selbst in neutraler Lösung keine Spur Bläuung eintritt. Dann versetze man mit etwas ganz verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure tropfenweise und beobachte, daß in dem Maße, wie man Säure zufügt, die Stärke der Bläuung zunimmt. — Ferner versetze man einige Tropfen der hergestellten Kaliumchloratlösung mit einer verdünnten Silbernitratlösung und beobachte das vollkommene Klarbleiben der Lösung. Sollte eine geringe Opaleszenz in der Lösung entstehen, so rührt dieselbe von einem Chloridgehalt des Chlorats her.

d) Perchlorsäure. Die beständigste Säure der Chlorsauerstoff-säuren ist die Perchlorsäure. Die freie Säure kann unzersetzt destilliert werden und entwickelt beim Erhitzen an der Luft weiße, schwere Dämpfe. Die Perchlorate, die Salze der Überchlorsäure, sind beständiger als die Chlorate und entstehen, wie oben angeführt, bei Schmelztemperatur aus denselben. Bei weiterem Erhitzen allerdings zerfallen sie schließlich unter Sauerstoffabgabe in Chloride:  $\text{KClO}_4 = \text{KCl} + 4\text{O}$ .

Die Perchlorate und die Überchlorsäure sind weder in wässrig-alkalischer noch in wässrig-saurer Lösung, sondern nur bei Schmelztemperatur ausgesprochene Oxydationsmittel. Die Überchlorsäure zersetzt sich beispielsweise beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure, ja selbst beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure nicht. Ihre Reduktion in wässriger Lösung zu Salzsäure gelingt bloß durch sehr langes Erhitzen mit Ferrohydroxyd,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , oder Titanchlorid,  $\text{TiCl}_3$ , unter Luftabschluß. Infolge dieses Verhaltens können neben Perchlorsäure unterchlorige Säure und Chlorsäure zu Salzsäure reduziert und diese mit Silbernitrat nachgewiesen werden.

Nicht zu verdünnte Lösungen von Perchlorsäure oder löslichen Perchloraten können durch Versetzen mit Chlorkalium durch Bildung von schwerlöslichem Kaliumperchlorat erkannt werden:  $\text{NaClO}_4 + \text{KCl} = \text{KClO}_4 + \text{NaCl}$ . Es ist dies die bereits beim Kalium erwähnte Perchlorsäurereaktion.

Man verwende eine käufliche, 20proz. Perchlorsäurelösung, von der man einige Tropfen in einem Reagensglase mit Wasser verdünnt. Man versetze diese Lösung mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure und Jodkaliumlösung und stelle fest, daß bei Zusatz von etwas Stärkelösung keine Blaufärbung eintritt. Man koche ferner etwas Überchlorsäurelösung mit schwefliger Säure, bis letztere vollkommen verflüchtigt ist und versetze dann die kalte Lösung mit Silbernitrat unter Zusatz von etwas Salpetersäure und stelle fest, daß kein Niederschlag von Chlorsilber erfolgt.

e) Nachweis der Chlorsauerstoffsäuren und der Salzsäure nebeneinander. Man kocht die zu prüfende Substanz in gewohnter Weise zunächst mit einer konzentrierten Sodalösung, um die Natriumsalze der festzustellenden Säuren zu gewinnen. Die erhaltene, alkalische Sodalösung versetzt man unter schwachem Erwärmen mit etwas Mangansulfatlösung und reduziert dadurch das vorhandene Hypochlorit zu Chlorid. Man filtriert von der entstandenen Fällung von Manganihydroxyd und Mangancarbonat ab, säuert das erhaltene Filtrat mit Salpetersäure an und fällt nach dem Verkochen der Kohlensäure durch Zufügung von Silbernitrat das ursprünglich vorhandene und das aus dem Hypochlorit entstandene Chlorid als Chlorsilber aus. Nach dem Filtrieren hat man im Filtrat noch Chlorsäure und Perchlorsäure neben überschüssigem Silbernitrat. Man versetzt die kalte Lösung mit etwas schwefliger Säure, welche die vorhandene Chlorsäure sofort zu Salzsäure reduziert und erhält infolgedessen eine erneute Fällung von Chlorsilber, falls Chlorsäure zugegen war. Nach vollständiger Reduktion sämtlicher vorhandener Chlorsäure mit schwefliger Säure kann man in dem Filtrat aus etwa überschüssig vorhandenem Silbernitrat das Silber mit Schwefelwasserstoff ausfällen, das Filtrat eindampfen und den Rückstand schließlich in einem kleinen Tiegel bei Schmelztemperatur glühen, um vorhandenes Perchlorat zu zersetzen. Liefert die Lösung des Glührückstandes in Wasser mit Silbernitrat erneut eine Fällung von Chlorsilber, so ist Perchlorsäure damit nachgewiesen. Der nach der Reduktion des Hypochlorits mit Silbernitrat erhaltene Niederschlag von Chlorsilber läßt qualitativ natürlich nicht erkennen, ob ursprünglich Chlorid neben

Hypochlorit vorhanden war. Man kann dies nur feststellen, indem man quantitativ die Menge Hypochlorit durch die Oxydationswirkung desselben ermittelt, und ebenfalls die Menge Chlorsilber bestimmt, die man aus dem ursprünglich vorhandenen und aus Hypochlorit durch Reduktion entstandenen Chlorid erhält. Ein Vergleich der gefundenen Mengen Hypochlorit und Chlorsilber läßt auf die ursprünglich vorhandene Menge Chlorid schließen.

Die Gegenwart von Perchlorat kann auch in der schwach mit Essigsäure angesäuerten Sodaabkochung der ursprünglichen Substanz festgestellt werden, falls die Perchlorsäure nicht in zu geringen Mengen vorhanden ist, indem man mit einigen Tropfen konzentriertem Chloralium auf Fällung von Kaliumperchlorat prüft.

### **Gruppe E: Ferrocyanwasserstoffsäure, Ferricyanwasserstoffsäure, Rhodanwasserstoffsäure.**

Die komplexen Eisencyanwasserstoffsäuren, die Ferrocyanwasserstoffsäure,  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , und die Ferricyanwasserstoffsäure,  $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , sind ebenso wie die Rhodanwasserstoffsäure,  $\text{HCNS}$ , Säuren, deren Salze zur Erkennung der Metalle vielfach verwendet werden und die in Metalllösungen charakteristische Niederschläge oder Färbungen erzeugen. Von sämtlichen drei Säuren sind die Alkalisalze reichlich in Wasser löslich und gebräuchliche Reagenzien, z. B. das gelbe Blutlaugensalz,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , das rote Blutlaugensalz,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , und das Rhodanammonium,  $(\text{NH}_4)\text{CNS}$ . Mit Metallen der Kupfer- und Schwefelammoniumgruppe bilden vor allem die Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure Salze, wie z. B. Kupferferrocyanid,  $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ , oder Ferriferrocyanid, Berlinerblau,  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ , die sich durch Kochen mit Soda schwer aufschließen lassen. Zur Erzielung der Alkalisalze der komplexen Eisencyanwasserstoffsäuren, zwecks nachfolgender Prüfung auf sie, kocht man deshalb die zu untersuchende Substanz mit Natronlauge und erhält dann eine Lösung von Natriumferro- bzw. -ferricyanid. Dabei ist beachtenswert, daß Natriumferricyanid ein Oxydationsmittel darstellt, so daß bei Gegenwart von Ferro-, Mangan-, Jod-, Bleisalzen, Oxalaten usf., kurz bei Gegenwart von oxydablen Substanzen, sich primär gebildetes Ferricyannatrium unter Oxydation derselben reduziert zu Ferrocyanatrium. Infolgedessen ist oft die Gegenwart von Ferri-

cyanwasserstoffsäure nach der Abkochung mit Lauge gar nicht mehr festzustellen oder andererseits nicht feststellbar, ob Ferrocyanwasserstoffsäure ursprünglich in der Lösung vorhanden war:  $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} = \text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Einen Überblick über die typischen Reaktionen dieser Säuregruppe gibt folgende Tabelle:

| Reagens                     | $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$   | $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$                                     | HCNS  |
|-----------------------------|--|--|---|
| Ferrisalz                   | Berlinerblau   | Schwache Braunfärbung  | Ferrirhodanid, rot                              |
| Ferrosalz                   | weißes $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , an der Luft sich bläuend | Turnbullsblau  | nichts  |
| $\text{AgNO}_3$             | $\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , weiß, in $\text{NH}_3$ schwer löslich      | $\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , orange, in $\text{NH}_3$ löslich | $\text{AgCNS}$ , weiß, in $\text{NH}_3$ löslich |
| Verdünnte Schwefelsäure     | langsame HCN-Entwicklung   |  | nichts  |
| Konzentrierte Schwefelsäure | vollkommene Zerstörung, Bildung von Eisen- und Ammonsulfat                       |  | Zerstörung, Bildung von Ammonsulfat             |

a) Zur Erkennung der komplexen Eisencyanwasserstoffsäuren und der Rhodanwasserstoffsäure dienen Ferri- und Ferrosalze. Die hierbei sich vollziehenden Reaktionen sind bereits beim Eisen besprochen worden. Sie werden hier nur in besonderer Form durchgeführt. Zur Prüfung dient die oben erwähnte Abkochung der ursprünglichen Substanz in Natronlauge. Dieselbe wird mit Salzsäure angesäuert und mit Ferrisalz, z. B. Ferrichlorid, auf Ferrocyanwasserstoff- und Rhodanwasserstoffsäure geprüft. Die Ferrocyanwasserstoffsäure liefert Ferriferrocyanid (Berlinerblau):  $4\text{FeCl}_3 + 3\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 = \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + 12\text{NaCl}$ , die Rhodanwasserstoffsäure rotes Ferrirhodanid:  $\text{FeCl}_3 + 3\text{NaCNS} = \text{Fe}(\text{CNS})_3 + 3\text{NaCl}$ . Die intensive Farbe des Berlinerblaus verdeckt gewöhnlich die des roten Ferrirhodanids. Man kann aber das gebildete Berlinerblau sich absetzen lassen und die rote Farbe der Lösung dann feststellen. Besser ist es noch, man schüttelt die Lösung mit Äther aus, in welchem nur das rote Ferrirhodanid, nicht

aber das Berlinerblau löslich ist. Bei geringen Mengen Rhodanwasserstoffsäure färbt sich der Äther erst nach einigem Stehen oder nach längerem Schütteln rot.

Man kann schließlich auch Ferrocyanwasserstoff- und Rhodanwasserstoffsäure nebeneinander bequem dadurch erkennen, daß man einen Tropfen der zu prüfenden, angesäuerten Lösung auf ein Filtrierpapier gibt und in die Nähe einen Tropfen einer Ferrilösung bringt. An der Berührungszone der beiden sich in das Filtrierpapier einsaugenden Flüssigkeiten entsteht eine Fällung von Berlinerblau und darüber hinaus eine rote Färbung von Ferrirhodanid, das sich, im Gegensatz zu dem unlöslichen Berlinerblau, mit der Flüssigkeit, in der es löslich ist, über seine unmittelbare Entstehungsstelle hinaus weiter verbreitet.

Die Gegenwart von Ferricyanwasserstoffsäure kann im Reagensglas oder auf einem Filtrierpapier mit reinem Ferrosalz erkannt werden. Neben Ferrocyanwasserstoff- läßt sich Ferricyanwasserstoffsäure nach dem vollständigen Ausfällen der ersteren (mit Ferrisalz) im Filtrat durch Ferrosalz nachweisen. Zur guten Abscheidung des Ferriferrocyanids darf die Lösung nicht viel Mineralsäure enthalten.

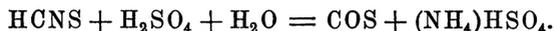
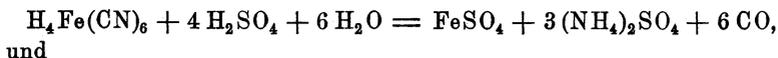
Man gebe in ein Reagensglas je einen Tropfen einer Lösung von Ferrocyan-, Ferricyan- und Rhodankalium, verdünne auf 5 ccm mit Wasser und tropfe auf Filtrierpapier etwas von dieser Mischung. Dann stelle man sich eine konzentrierte Lösung von Ferrichlorid her und tropfe ebenfalls in die Nähe des ersten Tropfens etwas auf das Filtrierpapier. Man beobachte, wie an der Berührungszone der sich ausbreitenden Flüssigkeitstropfen eine nicht fortschreitende blaue Fällung und ein sie umsäumender roter Kranz entsteht. Ferner tropfe man auf dasselbe Filtrierpapier etwas einer ferrionfreien Ferroammonsulfatlösung und beobachte, wie an der Berührungsstelle derselben mit dem sich ausbreitenden Tropfen der zu prüfenden Lösung jetzt nur ein blauer Kranz entsteht, der Ferricyanwasserstoffsäure anzeigt. Ferner setze man zu der übrigen Lösung im Reagensglas einen Kubikzentimeter der konzentrierten Ferrichloridlösung und schüttele die Lösung mit einigen Kubikzentimetern Äther aus. Man beobachte die sofortige oder erst nach einiger Zeit eintretende Rotfärbung des Äthers.

b) Die Rhodanwasserstoffsäure sowie die komplexen Eisencyanwasserstoffsäuren besitzen einige Ähnlichkeit mit der Cyanwasserstoffsäure, was die Löslichkeit ihrer Salze anbelangt. Die Kupfer-, Blei- und Silbersalze sind, wie die entsprechenden Cyanverbindungen, unlöslich. Besonders die Silbersalze sind für die Säuren dieser Gruppe charakteri-

stisch, wie sie in obiger Tabelle angeführt sind. Sie sind sämtlich in verdünnter Salpetersäure, wie das Silbercyanid, unlöslich, ebenso sind Silberrhodanid und -ferricyanid, wie das -cyanid in Ammoniak löslich, das weiße Silberferrocyanid dagegen schwer löslich.

Man stelle sich in drei Reagensgläsern die Fällungen von Ferrocyan- kalium, Ferricyan- kalium und Rhodan- kalium mit Silbernitrat in schwach salpetersaurer Lösung her und untersuche die Löslichkeit der entstandenen Niederschläge in Ammoniak.

c) Verdünnte Schwefelsäure wirkt auf die Eisencyanwasser- stoffsäuren langsam unter Entwicklung von Blausäure ein. Im Gegensatz zu Cyanwasserstoffsäure haben schwache Säuren, wie Essig- säure und Kohlensäure keine zersetzende Wirkung auf Eisencyanide. Deshalb riechen wässrige oder mit Essigsäure angesäuerte Lösungen der Ferri- und Ferrocyanide nicht nach Blausäure und unterscheiden sich dadurch von den Cyaniden. Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt die Eisencyanwasserstoffsäuren sowohl als die Rhodanwasserstoffsäure vollständig unter Bildung von Eisensulfat und Ammonsulfat bzw. Ammoniumbisulfat, z. B.:



Diese Eigenschaft der Cyan- und Rhodanverbindungen, mit Schwefel- säure vollkommen zerstört zu werden, benutzt man, um sie aus Analysen- substanzen vor der Untersuchung auf Metalle zu beseitigen, da sie bei der Prüfung auf diese hinderlich sind. Analysensubstanzen, die Cyan- und komplexe Cyanverbindungen enthalten, müssen, bevor man mit den üblichen Trennungen der Metalle beginnt, mit konzentrierter Schwefel- säure abgeraucht werden.

Man zersetze in einer kleinen Porzellanschale auf dem Sandbade eine kleine Menge pulverisiertes Ferrocyan- kalium unter dem Abzuge mit konzen- trierter Schwefelsäure und erhitze einige Zeit so hoch, daß Schwefelsäure- dämpfe entweichen. Nach dem Abkühlen nehme man den Rückstand mit Wasser auf und überzeuge sich, ob alle Cyanide und Eisencyanide zerstört sind, durch Prüfung auf diese.

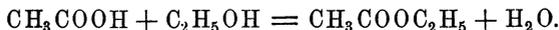
d) Nachweis von Halogenwasserstoffsäuren neben Cyan-, Eisencyan- und Rhodanverbindungen. Die durch Kochen mit einer konzentrierten Sodalösung hergestellte Lösung der Natriumsalze

der Halogenwasserstoffsäuren, der komplexen Cyanwasserstoffsäuren, der Cyan- und Rhodanwasserstoffsäure wird mit Salpetersäure schwach angesäuert und mit Silbernitratlösung so lange versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Die ausgefallenen Silbersalze werden nach dem Auswaschen in einer Porzellanschale mit einem Gemisch von Wasser und konzentrierter Schwefelsäure 1:1 unter Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Salpetersäure erwärmt. Sämtliche Cyan- und Rhodanverbindungen werden dabei zerstört unter Bildung von Silbersulfat und Silbersulfid:  $[2 \text{Ag CNS} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O} = 2(\text{NH}_4)\text{HSO}_4 + \text{COS} + \text{CO}_2 + \text{Ag}_2\text{S}]$ . Die Silberhalogenide bleiben bei dieser Behandlung mit Schwefelsäure unverändert. Nach beendigter Reaktion wird der schließlich verbleibende Rückstand von Silberhalogeniden und Silbersulfid nach dem Auswaschen mit metallischem Zink und verdünnter Schwefelsäure behandelt. Die Silberhalogenide und das Silbersulfid werden unter Abscheidung von metallischem Silber und unter Bildung von Zinkhalogeniden bzw. Schwefelwasserstoff zersetzt, z.B.:  $2 \text{AgBr} + \text{Zn} = \text{ZnBr}_2 + 2 \text{Ag}$ , und  $\text{Ag}_2\text{S} + \text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2 \text{Ag} + \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{S}$ . Aus der erhaltenen schwefelsauren Lösung wird der Schwefelwasserstoff verkocht und in derselben in bekannter Weise auf Halogenwasserstoffsäuren geprüft.

### Gruppe F: Essigsäure, Weinsäure, Citronensäure.

1. Essigsäure,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Von den Salzen der Essigsäure, den Acetaten, sind nur einige Schwermetallsalze, wie z.B. das Silberacetat,  $\text{CH}_3\text{COOAg}$ , schwer löslich. Unlösliche Acetate, die durch ihre Fällung zum Nachweis von Essigsäure geeignet wären, sind nicht bekannt. Infolgedessen weist man die Essigsäure durch Geruchs- und Farbreaktionen nach.

a) Die Essigsäure wird aus ihren Salzen als schwache Säure leicht durch verdünnte Mineralsäuren in Freiheit gesetzt und ist am besten beim Erwärmen der Reaktionslösung an ihrem charakteristischen Geruch erkennbar. Mit konzentrierter Schwefelsäure und Äthylalkohol schwach erwärmt, entsteht leicht flüchtiger Essigsäureäthylester von ebenfalls charakteristischem Geruch:



b) Neutrale Acetatlösungen liefern mit Ferrisalzen in der Kälte wenig dissoziiertes, blutrotes Ferriacetat. Die Färbung ist ähnlich derjenigen des Eisenrhodanids, aber nicht so intensiv wie diese. Sie verschwindet unterschiedlich von dieser beim Ansäuern mit Salzsäure und kann überhaupt nur dazu dienen, größere Mengen Essigsäure nachzuweisen. Sie verschwindet ebenfalls beim Kochen, und es entsteht ein Niederschlag von braunem basischen Ferriacetat.

Man erwärme in einem Porzellanschälchen etwas Natriumacetatlösung mit verdünnter Schwefelsäure, bedecke bei beginnender Dampfentwicklung mit einem Uhrglas und lasse erkalten, dann überzeuge man sich von dem essigsäuren Geruch der am Uhrglas niedergeschlagenen Flüssigkeit. Man stelle sich ferner aus einigen Tropfen Natriumacetatlösung und konzentrierter Schwefelsäure sowie einigen Tropfen Äthylalkohol unter schwachem Erwärmen den Essigsäureäthylester her und überzeuge sich, daß die beiden eben angeführten Geruchsreaktionen ziemlich scharf, jedenfalls die schärfsten auf Essigsäure sind. Ferner versetze man etwas Natriumacetatlösung mit einer konzentrierten Lösung von Ferrichlorid, beobachte die dunkelrote Färbung und ihr Verschwinden bei Zusatz von Salzsäure.

2. Weinsäure,  $C_4H_6O_6$ , und Citronensäure,  $C_6H_8O_7$ . Diese beiden organischen Säuren sind höher molekulare Oxy-carbonsäuren, die vielfach ähnliches Verhalten zeigen. Die charakteristischsten Reaktionen sind in folgender Tabelle kurz zusammengestellt, im Vergleich mit Oxalsäure:

| Reagens                        | Weinsäure                                 | Citronensäure                                    | Oxalsäure                                  |
|--------------------------------|---|--|--|
| konzentrierte $H_2SO_4$ , heiß | Verkohlung, Caramelgeruch                 | Verkohlung, stechender, caramel-ähnlicher Geruch | keine Verkohlung                           |
| $CaCl_2$                       | kalt, Niederschlag, löslich in Essigsäure | heiß, Niederschlag, löslich in Essigsäure        | kalt, Niederschlag unlöslich in Essigsäure |
| $AgNO_3 + NH_3$                | bei 60° Silberspiegel                     | bei 90° metallisches Silber                      | heiß, metallisches Silber                  |

a) Weinsäure und Citronensäure bräunen sich und verkohlen schließlich beim Erhitzen für sich oder mit konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung eines charakteristischen Geruchs, bei Weinsäure nach Caramel, d. h. nach verbranntem Zucker, bei Citronensäure eines mehr brenzlich stechenden. Oxalsäure sowohl als Essigsäure geben, mit

konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, weder Kohleabscheidung, noch Bräunung, noch Caramelgeruch.

Man erwärme in einem Reagensglase etwas Weinsäure oder Weinstein mit konzentrierter Schwefelsäure ziemlich rasch und beobachte vor allem den auftretenden Caramelgeruch neben der allmählichen Schwärzung der Reaktionsflüssigkeit. Man beobachte ferner die Entwicklung von schwefeliger Säure.

b) Neutrale, besser noch schwach ammoniakalische Tartratlösungen werden von Chlorcalciumlösung unter Bildung von Calciumtartrat,  $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ , gefällt. Die Lösung darf keine Ammoniumsalze enthalten, da dieselben die Fällung verzögern oder ganz verhindern. Man neutralisiert deshalb die auf Weinsäure zu prüfende Sodaabkochung zuerst gerade mit Essigsäure und fügt dann eine kleine Menge verdünnter Ammoniaklösung zu.

Citrate geben in schwach ammoniakalischer Lösung in der Kälte mit Chlorcalciumlösung keine Fällung. Erst beim Kochen fällt allmählich Calciumcitrat aus.

Das Calciumtartrat sowohl als das Calciumcitrat sind zum Unterschied von Calciumoxalat in Essigsäure löslich.

Man versetze in je einem Reagensglase etwas Weinsäure- und Citronensäurelösung zunächst bis zur deutlich alkalischen Reaktion mit Ammoniak und dann mit Calciumchloridlösung. Man beobachte die sofortige Fällung von Calciumtartrat in der Kälte, dagegen das Klarbleiben der Citratlösung. Man koche die letztere und beobachte die entstehende weiße Fällung. Die beiden Fällungen von Calciumtartrat und -citrat hebe man sich für die nachher auszuführenden Sonderreaktionen auf.

c) Aus neutralen Lösungen der Tartrate und Citrate fällt Silbernitrat jeweils weißes Silbertartrat und Silbercitrat aus. Beide Niederschläge sind löslich in Salpetersäure und Ammoniak und entstehen daher weder in saurer noch in ammoniakalischer Lösung. Die Auflösungen der beiden Silberniederschläge in Ammoniak bilden erwärmt metallisches Silber, und zwar erfolgt aus dem weinsäuren Silber bereits beim Einstellen in Wasser von  $60^\circ$  Reduktion in Gestalt eines Silberspiegels, während das Citrat sich erst bei höherer Temperatur unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzt.

Man neutralisiere einige Tropfen einer Weinsäure- sowie Citronensäurelösung vorsichtig gerade mit Natronlauge, verkoche die Kohlensäure etwas und fälle durch Zusatz von Silbernitrat die Silbersalze aus. Man dekantiere dieselben einige Male mit Wasser und füge zu den Niederschlägen dann so viel

Ammoniak, daß sich dieselben gerade auflösen. Die beiden Lösungen stelle man dann in ein kleines Becherglas mit Wasser und erwärme dieses. Man beobachte, wie zuerst in der Silbertartratlösung ein Silberspiegel an den Glaswänden auftritt und erst bei höherer Temperatur die Citratlösung sich unter Abscheidung von grauem metallischen Silber zersetzt.

**3. Sonderreaktionen der Weinsäure.** a) Geringe Mengen fester Weinsäure oder eines Tartrates oder auch einer konzentrierten Lösung derselben mit konzentrierter Schwefelsäure und einigen Kriställchen festen Resorcins vorsichtig über ganz kleiner Flamme erwärmt, liefern eine charakteristische violettrote Färbung. Zum Gelingen der Reaktion ist die Abwesenheit von allen oxydierenden Stoffen, wie Nitraten, Nitriten usf., ebenfalls von Jodiden, notwendig. Man scheidet zur Ausführung der Resorcinprobe auf Weinsäure dieselbe zweckmäßig zuerst als Calciumtartrat ab oder benutzt, falls dieses möglich, die trockene Analysensubstanz zur Reaktion.

Das oben erhaltene weinsäure Calcium versetze man unter Zufügung einiger Kriställchen festen Resorcins mit konzentrierter Schwefelsäure und erwärme über ganz kleiner Flamme vorsichtig, so daß keine Verkohlung eintritt. Bei etwa 120° tritt allmählich eine typische Rotfärbung auf.

b) Aus nicht zu verdünnten Weinsäure- oder Tartratlösungen kann durch konzentrierte Chlorkaliumlösung primäres Kaliumtartrat gefällt werden. Verdünnte Weinsäurelösungen müssen eingedampft und am besten mit Natriumacetat, wie bereits bei der Reaktion des Kaliumions mit Weinsäurelösung beschrieben, versetzt werden.

**4. Sonderreaktionen der Citronensäure.** Citronensäure läßt sich in schwefelsaurer Lösung mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung zu einer Ketocarbonsäure oxydieren, welche mit Mercurisalz einen charakteristischen weißen Niederschlag liefert. Als Reagens verwendet man nach Denigès eine Lösung von 5 g Quecksilberoxyd in 120 ccm 15proz. Schwefelsäure.

Man versetze das oben abgeschiedene Calciumcitrat in einem Reagensglase mit etwas verdünnter Schwefelsäure und 1 ccm Denigès-Reagens, erhitze bis zum Sieden und setze tropfenweise  $\frac{1}{10}$  n-Kaliumpermanganatlösung zu. Man beobachte, wie dieselbe entfärbt wird und gleich nach der Entfärbung eine starke weiße Fällung in der Flüssigkeit entsteht.

**5. Trennung von Phosphorsäure, Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure.** Die durch Kochen der ursprünglichen Analysensubstanz mit konzentrierter Sodalösung erhaltene Lösung wird nach dem Filtrieren mit

Essigsäure gerade neutralisiert, die Kohlensäure verkocht und mit Ammoniaklösung schwach übersättigt. Durch Zufügen von Chlorcalciumlösung in der Kälte wird dann ausgefällt: Calciumphosphat, Calciumoxalat und Calciumtartrat. Der ganze Niederschlag wird in Salzsäure gelöst und die Lösung mit reichlich Natriumacetat versetzt. In der nunmehr entstehenden essigsäuren Lösung fällt nur das oxal-säure Calcium aus. Es kann filtriert und als solches identifiziert werden. Beim Neutralisieren und Übersättigen des Filtrates mit Ammoniumhydroxyd unter Zufügen von reichlich Chlorammoniumlösung fällt nur das Calciumphosphat aus, da die Gegenwart von Chlorammonium die Fällung von weinsaurem Calcium verhindert. Das Filtrat kann eingedampft, durch Kochen mit Natronlauge das Ammoniak entfernt und nach Neutralisation mit Essigsäure die Weinsäure als Calcium- oder Kaliumhydrotartrat gefällt werden.

Wenn Phosphorsäure in der Analysesubstanz nicht vorhanden ist, kann die mit Chlorcalcium in ammoniakalischer Lösung erhaltene Fällung in Salzsäure gelöst und mit Natriumacetat wie vorher essigsäuer gemacht werden. Von dem ausfallenden Calciumoxalat wird abfiltriert, das Filtrat in der Kälte zur Ausfällung von Calciumtartrat ammoniakalisch gemacht und der ausfallende Niederschlag auf Weinsäure besonders geprüft.

Im Filtrat der ersten Fällungen wird durch Kochen der ammoniakalischen Lösungen citronensaures Calcium ausgefällt.

Tabelle VI enthält die Skizze eines allgemeinen Analysenganges unter Berücksichtigung sämtlicher Kationen und Anionen mit Ausnahme der selteneren.

---

## Anhang.

### Reaktionen der seltener vorkommenden Metalle.

---

#### I. Die selteneren Alkalimetalle.

1. **Lithium, Li.** a) Das Lithium ist das leichteste Alkalimetall. Es neigt in seinen Eigenschaften bereits zur Gruppe der Erdalkalimetalle und bildet ähnlich diesen ein schwer lösliches Carbonat,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , und Phosphat,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ . Deshalb entstehen beim Versetzen von nicht zu verdünnten Lithiumlösungen mit Kalium-, Natrium- und Ammoniumcarbonat weiße Fällungen, z. B.:  $2\text{LiCl} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = \text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ , ebenfalls mit Natriumphosphat:  $3\text{LiCl} + \text{Na}_2\text{HPO}_4 = \text{Li}_3\text{PO}_4 + 2\text{NaCl} + \text{HCl}$ .

b) Die zur Fällung von Kaliumionen dienenden Fällungsmittel wie Platinchlorwasserstoffsäure, Weinsäure usw. fällen Lithiumsalze nicht.

c) Lithiumchlorid,  $\text{LiCl}$ , ist noch mehr als Chlorcalcium an der Luft zerfließlich und außerordentlich reichlich in Wasser sowohl als in Alkohol und Ätheralkohol löslich. Man benutzt diese Eigenschaft, um Lithium als Chlorid von den Chloriden der Alkalien zu trennen.

d) Der Nachweis des Lithiums geschieht durchweg mittels der intensiven carminroten Färbung, welche Lithiumsalze, vor allem das Lithiumchlorid, begünstigt durch leichte Flüchtigkeit, der Bunsenflamme erteilen. Größere Mengen Natriumsalze verdecken zwar diese Rotfärbung, sie kann aber durch ein nicht zu stark gefärbtes Kobaltglas beobachtet werden. Spektralanalytisch wird das Lithium nachgewiesen durch die charakteristische, rote Linie  $\lambda = 670,8 \mu\mu$ .

2. **Rubidium, Rb, und Cäsium, Cs.** a) Die Verbindungen dieser Metalle gleichen außerordentlich denen des Kaliums. Die Fällungen mit Platinchlorwasserstoffsäure nehmen mit steigendem Atomgewicht an Unlöslichkeit zu, so daß Cäsiumchloroplatinat am unlöslichsten ist. Durch die verschiedene Löslichkeit der Salze der Platinchlorwasserstoffsäure, der Alaune oder anderer Doppelverbindungen ist eine Trennung der Rubidium- und Cäsiumsalze von den Kaliumsalzen möglich.

b) Der Nachweis der Rubidium- und Cäsiumverbindungen geschieht durchweg spektralanalytisch. Die Verbindungen beider Metalle färben die Bunsenflamme, nicht viel verschieden von den Kaliumverbindungen, violett. Im Spektralapparat sind charakteristische Linien im Blauviolett und Blau zu erkennen.

## II. Die selteneren Metalle der Schwefelammoniumgruppe.

Die Metalle dieser Gruppe sind in angesäuerter Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht fällbar.

1. **Beryllium, Be.** a) Das Beryllium gleicht, obwohl es als oberstes Glied der zweiten Gruppe des periodischen Systems zweiwertig ist, in seinen Reaktionen dem Aluminium. Berylliumlösungen werden durch Alkalilauge, Ammoniumhydroxyd und Schwefelammonium unter Bildung von Berylliumhydroxyd,  $\text{Be}(\text{OH})_2$ , gefällt. Das Berylliumhydroxyd ist aluminiumähnlich gallertig weiß und löst sich wie dieses in überschüssiger Alkalilauge unter Bildung von Beryllaten auf:  $\text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{KOH} = \text{Be}(\text{OK})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

b) Unterschiedlich von dem Aluminium fällt aus Berylliumlösungen mit Ammoniumcarbonat eine weiße Fällung von Berylliumcarbonat,  $\text{BeCO}_3$ , aus, das sich in der Kälte in überschüssigem Ammoniumcarbonat wieder auflöst. Erst beim Kochen scheidet sich allmählich wieder eine Fällung, und zwar von basischem Berylliumcarbonat aus.

c) Ferner läßt sich Beryllium von Aluminium mit Hilfe der Löslichkeit des Berylliumchlorids,  $\text{BeCl}_2$ , in Ätheralkohol, in welchem Aluminiumchlorid,  $\text{AlCl}_3$ , unlöslich ist, trennen.

d) Unlösliche Berylliumverbindungen werden durch Schmelzen mit Kaliumnatriumcarbonat aufgeschlossen.

2. **Titan, Ti.** a) Das Titan besitzt in seinen Verbindungen trotz seiner Stellung in der vierten Gruppe des periodischen Systems Ähnlichkeit mit dem Aluminium, wenigstens in seinen Verbindungen, die sich von dem Titandioxyd,  $\text{TiO}_2$ , bzw. der Titansäure,  $\text{H}_4\text{TiO}_4$ , ableiten. Die basischen Eigenschaften dieses Hydroxyds sind zwar nicht mehr so stark wie beim Aluminium, weshalb es auch den Namen Orthotitansäure führt. Dieselbe ist, wie das Aluminiumhydroxyd, aus Titanlösungen durch Ätzalkalien, kohlen-saure Alkalien, Ammoniumhydroxyd und Schwefelammonium fällbar. Sie löst sich aber in keinem der genannten Fällungsmittel im Überschuß auf. Bei kalter Fällung löst sie sich in Salzsäure auf, heiß abgeschieden aber ist selbst die Löslichkeit in Salzsäure sehr gering.

b) Unlösliche Titansäure und Titandioxyd können ähnlich wie Aluminiumoxyd durch Erhitzen mit Kaliumbisulfat in lösliches Titansulfat übergeführt werden; die Schmelze wird mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und kann zu Titanreaktionen verwendet werden.

c) Der Nachweis des Titans geschieht am besten in schwefelsaurer Lösung, und zwar mit Wasserstoffsuperoxyd, das eine intensive gelbe bis orangerote Färbung unter Bildung von Übertitansäure hervorruft.

d) Metallisches Zink oder Zinn reduzieren in salzsaurer Lösung Titantetrachlorid zu violettem Titantrichlorid:  $2 \text{TiCl}_4 + \text{Zn} = \text{ZnCl}_2 + 2 \text{TiCl}_3$ .

e) Eine ähnliche Violettfärbung tritt beim Erhitzen von Titanverbindungen in der Phosphorsalzperle in der Reduktionsflamme ein, besonders wenn der Perle etwas Zinnfolie zugefügt wird.

**3. Zirkon.** a) Das Zirkon bildet in seiner vierwertigen Oxydationsstufe, welche die wichtigste ist, ein Hydroxyd,  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ , Zirkonoxydhydrat, das äußerlich dem Aluminiumhydroxyd und den Hydroxyden der bisher genannten seltenen Metalle dieser Gruppe ähnlich ist. Es besitzt amphoteren Charakter und löst sich in frisch gefälltem Zustande in Säuren unter Bildung von Salzen leicht auf, z. B.:  $\text{Zr}(\text{OH})_4 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Zr}(\text{SO}_4)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ . Mit Alkalien tritt aber zum Unterschied von Aluminium hauptsächlich erst in der Schmelze Salzbildung ein. Dabei bildet sich Natriumzirkonat,  $\text{Na}_4\text{ZrO}_4$ , das man auch beim Schmelzen des natürlich vorkommenden Zirkons (Zirkonsilikat),  $\text{ZrSiO}_4$ , mit der vier- bis fünffachen Menge Natriumkaliumcarbonat erhält. Es spaltet sich aber sehr leicht hydrolytisch unter Abscheidung von sandigem Zirkonhydrat, das in Säure löslich ist. Die erhaltene saure Lösung ist mit Ätzalkalien, Ammoniumhydroxyd, Schwefelammonium unter Bildung von Zirkonhydroxyd,  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ , wieder fällbar. Der Niederschlag löst sich im Überschuss keines der Fällungsmittel auf.

b) Mit Ammoniumcarbonat fällt zuerst Zirkoncarbonat aus, das sich im Überschuss wieder auflöst.

c) Oxalsäure und Ammoniumoxalat liefern nur in einer Lösung von Zirkonnitrat und -chlorid, nicht aber in einer Zirkonsulfatlösung eine Fällung, die sich im Überschuss der Fällungsmittel wieder auflöst. Eine Zirkonsulfatlösung enthält eine komplexe Zirkonschwefelsäure, die nicht durch Oxalsäure fällbar ist.

d) Eine schwefelsaure Zirkonsulfatlösung ist dagegen wie auch andere Zirkonlösungen fällbar durch eine konzentrierte Kaliumsulfatlösung unter Bildung von sehr schwer löslichem Kaliumzirkonsulfat,  $\text{K}_2\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2$ .

e) Eine charakteristische Fällung liefern lösliche Zirkonverbindungen mit Natriumjodat und unterscheiden sich dadurch vor allem von dem Aluminium. Es bildet sich unlösliches Zirkonjodat,  $\text{Zr}(\text{JO}_3)_4$ .

f) Infolge der Schwerschmelzbarkeit des Zirkondioxyds strahlen die Zirkonverbindungen, mit einer heißen Flamme erhitzt, ein intensiv weißes Licht aus.

**4. Thor, Th.** a) Das Thor steht mit Ti und Zr in der vierten Gruppe des periodischen Systems, sein Oxyd, das Thoroxyd, hat dementsprechend die Formel  $\text{ThO}_2$ , ähnlich wie das Zirkonoxyd,  $\text{ZrO}_2$ . In seinen Verbindungen zeigt das Thor viele Ähnlichkeiten mit dem Zirkon. Das Thoroxydhydrat,  $\text{Th}(\text{OH})_4$ ,

ist ein schwach basisches Hydroxyd. Alkalilauge, Ammoniumhydroxyd und Schwefelammonium fällen aus Thorlösungen dasselbe aus. Es ist im Überschuß keines der genannten Fällungsmittel löslich, dagegen löslich in Mineralsäure, im entwässerten Zustande besonders in konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung von Thoriumsulfat,  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ .

b) Ähnlich wie das Zirkon wird das Thorium aus seinen Lösungen durch eine konzentrierte Kaliumsulfatlösung nach einigem Stehen quantitativ bereits in der Kälte als Kaliumthorsulfat,  $\text{K}_2\text{Th}(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ausgefällt.

c) Auch Oxalsäure und Ammoniumoxalat fällen zuerst Thoroxalat aus, das sich im Überschuß von Ammoniumoxalat wie das Zirkonoxalat wieder auflöst. Zum Unterschied aber von Zirkon wird diese Lösung in der Siedehitze durch Salzsäure unter Abscheidung von Thoroxalat gefällt.

d) Kaliumjodat,  $\text{KJO}_3$ , fällt in schwach salpetersaurer Lösung ebenfalls Thorlösung unter Bildung von weißem Thorjodat,  $\text{Th}(\text{JO}_3)_4$ .

e) Kohlensäure Alkalien und Ammoniumcarbonat fällen ähnlich wie beim Zirkon zuerst Thoriumcarbonat, das sich aber im Überschuß des Fällungsmittels unter Komplexbildung auflöst.

f) Flußsäure fällt aus Thorlösungen unterschiedlich von Aluminium-, Beryllium-, Zirkon und Titanlösungen gallertiges Thorfluorid,  $\text{ThF}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

**5. Uran, U.** a) Das Uran steht in der sechsten Gruppe des periodischen Systems, sein höchstes und zugleich beständigstes Oxyd ist das Urantrioxyd,  $\text{UO}_3$ . Dasselbe ist ein amphoterer Oxyd. Es bildet mit starken Basen die Uranate. Dieselben leiten sich aber in ihrer Zusammensetzung nicht von der der Schwefelsäure entsprechenden einfachen Uransäure  $\text{H}_2\text{UO}_4$  sondern der der Pyroschwefelsäure entsprechenden Uransäure  $\text{H}_2\text{U}_2\text{O}_7$  ab. Es wird, wie das bei schwachen Säuren oft der Fall ist, von der einfachen Uransäure,  $\text{H}_2\text{UO}_4$ , unter Komplexbildung ein Molekül  $\text{UO}_3$  unter Verstärkung des Säurecharakters aufgenommen.

Das Urantrioxyd vermag infolge seines amphoterer Charakters auch mit Säuren Salze zu bilden, allerdings infolge der wenig ausgeprägten basischen Eigenschaften nur basische Salze, in denen das zweiwertige Radikal  $\text{UO}_2$ , Uranyl, wie ein zweiwertiges Metall auftritt. Die Uranylverbindungen, z. B. Uranylchlorid,  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$ , Uranylacetat,  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ , usw. sind alle gefärbt, und zwar gelb bis gelbgrün, die meisten sind mit derselben Farbe in Wasser und alle in Mineralsäure löslich.

Das natürlich vorkommende Uranpfecherz,  $\text{U}_3\text{O}_8$ , ist eine Verbindung von Urantrioxyd und Uranoxyd:  $2\text{UO}_3 \cdot \text{UO}_2$ . Es ist durch Erhitzen mit konzentrierter Salpetersäure unter Bildung von Uranylnitrat in Lösung zu bringen.

b) Alkalilaugen und Ammoniak fällen aus Uranylsalzen gelbes Kaliumammoniumuranat aus:  $2\text{UO}_2\text{Cl}_2 + 6\text{KOH} = 4\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$ . Das Alkali- bzw. Ammoniumuranat löst sich indessen leicht

in Ammoniumcarbonat unter Komplexbildung auf:  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7 + 6(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3 + 6\text{NH}_4\text{OH}$ . Diese Eigenschaft der Löslichkeit der Alkaliuranate in Ammoniumcarbonat benutzt man, um Uran im Gang der Analyse von Eisen und Chrom zu trennen. Man kocht dort die mit Alkalilauge erzeugte Fällung von Eisen- und Chromhydroxyd mit einer konzentrierten Lösung von Ammoniumcarbonat kurz auf und hat nach dem Filtrieren dann im Filtrat das eben erwähnte komplexe Ammoniumuranylcarbonat.

c) Kohlensäure Alkalien und Ammoniumcarbonat rufen zuerst gelbe Fällungen hervor, die sich aber im Überschuß der Fällungsmittel wieder auflösen. Erst bei längerem Kochen dieser Lösungen tritt wieder erneut Fällung ein.

d) Uranylösungen werden durch Schwefelammonium unter Bildung von Uranylsulfid gefällt:  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{S} = \text{UO}_2\text{S} + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Das Uranylsulfid löst sich aber in Ammoniumcarbonat unter Bildung des oben genannten komplexen Ammoniumuranylcarbonats auf. Deshalb werden Uranylösungen mit großem Ammoniumcarbonatgehalt durch Schwefelammonium nicht gefällt.

e) Das Uranylphosphat ist dem Ferriphosphat mit seiner gelblich-weißen Farbe ähnlich und wird wie dieses durch Alkaliphosphat aus Uranylösungen gefällt:  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{HPO}_4 = \text{UO}_2\text{HPO}_4 + 2\text{NaNO}_3$ . Wie das Ferriphosphat ist das Uranylphosphat in Essigsäure unlöslich.

f) In Uranylösungen weist man das Uran am besten durch Ferrocyanalkalium nach, das darin einen braunen Niederschlag, bei geringer Uranylsalzkonzentration eine braunrote Färbung von Uranylferrocyanid erzeugt:  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 = 4\text{KNO}_3 + (\text{UO}_2)_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Hat man im Gang der Analyse in oben beschriebener Weise das zuerst gebildete Alkaliuranat durch heiße Ammoniumcarbonatlösung in Lösung gebracht, so kann man die erhaltene Lösung mit Salzsäure ansäuern und in derselben dann durch Ferrocyanalkalium das Uran nachweisen.

6. Cer, Ce. a) Das Cer steht in der vierten Gruppe des periodischen Systems und bildet deshalb als höchstes Oxyd das Cerdioxyd,  $\text{CeO}_2$ . Die Salze, die dasselbe mit Säuren bildet, sind indessen recht unbeständig, sie hydrolysieren sich sehr leicht, bilden unlösliche basische Salze und gehen sehr leicht in die sogenannten Cerosalze über, welche sich von dem Oxyd  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  ableiten. In saurer Lösung sind die Cerosalze die beständigeren Verbindungen, in alkalischer Lösung dagegen die Cerverbindungen. Die Cerialsalze sind gelb bis orange gefärbt, die Cerosalze dagegen farblos. Aus Cerialsalzlösungen wird durch Lauge orangerotes Cerhydroxyd,  $\text{Ce}(\text{OH})_4$ , gefällt, das sich in verdünnte Säuren zu einer orangeroten Lösung auflöst, mit konzentrierter Salzsäure dagegen unter Bildung von Cerochlorid Chlor entwickelt. Aus Cerhydroxyd hergestelltes Cerdioxyd,  $\text{CeO}_2$ , löst sich nur bei Gegenwart von Reduktionsmitteln, wie Jodwasserstoff, Ferrosulfat usw.

in Salzsäure auf. Dagegen ist es leicht durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure oder durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat unter Bildung von Cerosulfat in Lösung zu bringen. Auf letzterem Wege werden auch die natürlich vorkommenden Cerverbindungen Cerit und Orthit aufgeschlossen. Die folgenden Reaktionen beziehen sich auf Ceroverbindungen.

b) Die Cerosalze besitzen Ähnlichkeit mit den Eisensalzen. Sie werden durch Alkalilauge, Ammoniak und Schwefelammonium unter Bildung von Cerohydroxyd,  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ , gefällt, das im Überschuß all dieser Fällungsmittel unlöslich ist. Ebenfalls geben sie mit Alkali- und Ammoniumcarbonat weiße Fällungen, die im Überschuß unlöslich sind.

c) Oxalsäure sowohl als Ammoniumoxalat fällt aus Cerolösungen weißes Cerooxalat, das auch in verdünnten Mineralsäuren unlöslich ist.

d) Mit Kalium- sowohl als mit Natriumsulfat liefern Cerosalzlösungen besonders beim Erwärmen aus schwach sauren Lösungen Kaliumcerosulfat:  $2 \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Bei Anwendung von konzentrierter Alkalisulfatlösung kann das Cer in Gestalt dieses Doppelsalzes vollkommen gefällt werden.

e) In alkalischer sowohl als in saurer Lösung sind die farblosen Ceroverbindungen zu gelb bis braun gefärbten Ceriverbindungen oxydierbar. Cerohydroxyd,  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ , färbt sich bereits an der Luft durch Autoxydation gelb. Durch Einleiten von Chlor oder Brom oder durch Zusatz von Alkalihypochlorit geht die Oxydation in alkalischer Lösung unter Bildung von gelbem Cerihydroxyd,  $\text{Ce}(\text{OH})_4$ , schnell vor sich. In saurer Lösung oxydieren Bleisuperoxyd und konzentrierte Salpetersäure die Cerosalze rasch zu Cerisalzen.

f) Die empfindlichste Reaktion auf Cerverbindungen ist diejenige mit Wasserstoffperoxyd. Bei Anwendung einer verdünnten, schwach ammoniakalisch gemachten Cerosalzlösung erhält man eine rostbraune Fällung von Cerperoxydhydrat. In essigsaurer, mit Alkaliacetat versetzter Cerosalzlösung erhält man eine Fällung von braunem, gallertigem, basischem Cerdioxydacetat.

### III. Die selteneren Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe.

1. **Thallium, Tl.** a) Das Thallium steht in der dritten Gruppe des periodischen Systems, sein höchstes Oxyd entspricht der Formel  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ . Die Verbindungen, die sich von diesem Oxyd ableiten, die sogenannten Thalliverbindungen, haben Ähnlichkeit mit den Aluminiumverbindungen. Die Thallisalze, z. B. das Thallisulfat,  $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3$ , hydrolysieren sich sehr leicht mit Wasser unter Bildung von basischen Salzen, bzw. braunem Thallihydroxyd,  $\text{Tl}(\text{OH})_3$ . Dieses Hydroxyd ist auch mit Laugen aus den Thallisalzen fällbar, löst sich aber im Überschuß derselben, anders wie das Aluminiumhydroxyd, nicht auf. Thalliechlorid,  $\text{TlCl}_3$ , ist ebenso zerfließlich an der Luft wie Aluminiumchlorid,  $\text{AlCl}_3$ , geht aber bereits bei Wasserbadtemperatur in Thallochlorid unter Chlorentwicklung über.

b) Die beständigeren Verbindungen des Thalliums sind die Thalloverbindungen, in denen das Thallium einwertig ist. Das Thalloxyd,  $Tl_2O$ , ist, wie fast sämtliche Thalloverbindungen, weiß und bildet eine farblose Lösung. Die Thalloverbindungen zeigen einerseits Ähnlichkeit mit den Kalium-, andererseits Ähnlichkeit mit den Silberverbindungen.

c) Die Ähnlichkeit mit den Kaliumverbindungen ergibt sich daraus, daß Thalloxyd,  $Tl_2O$ , bzw. Thallohydroxyd,  $TlOH$ , sowie Thallocarbonat,  $Tl_2CO_3$ , in Wasser löslich sind. Infolgedessen werden Thalloverbindungen durch kaustische und kohlen saure Alkalien, sowie durch Ammoniaklösung nicht gefällt. Auch bilden Thalloverbindungen, ähnlich wie die Kaliumverbindungen, z. B. mit Aluminiumsulfat in Oktaeder kristallisierenden Thalloalaun,  $TlAl(SO_4)_2 + 12 H_2O$ . Den Kaliumlösungen ähnlich sind Thallolösungen mit Platinchlorwasserstoffsäure unter Bildung von gelbem kristallinischem Thalloplatinchlorid,  $Tl_2PtCl_6$ , fällbar.

d) Die Ähnlichkeit der Thalloverbindungen mit denjenigen des Silbers ergibt sich aus den ähnlichen Eigenschaften der Halogenide, Sulfide und Chromate. Thallochlorid, -bromid und -jodid sind ähnlich unlöslich wie die entsprechenden Silberhalogenide und von ähnlicher Farbe wie diese. Thallochlorid ist weiß, -bromid gelblich, -jodid gelb, das Sulfid schwarz, das Chromat gelb.

e) Salzsäure und Chloride erzeugen deswegen in Thallosalzen eine schwere weiße Fällung, Jodkalium eine intensive gelbe Fällung. Letztere Reaktion ist die empfindlichste auf Thallium.

f) Schwefelwasserstoff scheidet nur in essigsaurer Lösung schwarzes Thallosulfid,  $Tl_2S$ , ab. Die fällende Lösung muß zur Vervollständigung der Fällung Alkali- oder Ammoniumacetat enthalten. Das ausgefallene Thallosulfid löst sich in Mineralsäuren, besonders in Salpetersäure, leicht. Es ist unlöslich in Schwefelammonium. Deshalb ist eine neutrale Thallolösung mit Schwefelammonium unter Bildung von Thallosulfid fällbar.

g) Thalliumsalze färben die Bunsenflamme intensiv smaragdgrün.

**2. Vanadin, V.** a) Das Vanadin steht in der fünften Gruppe des periodischen Systems. Sein höchstes Oxyd hat dementsprechend die Zusammensetzung  $V_2O_5$  und ist wie das  $P_2O_5$  ein Säureanhydrid. Die sich davon ableitende Vanadinsäure,  $H_3VO_4$ , ist der Phosphorsäure,  $H_3PO_4$ , analog und bildet auch, ähnlich dieser, Metavanadinsäure,  $HVO_3$ , und Pyrovanadinsäure,  $H_2V_2O_7$ . Die beständigsten Salze sind die Metavanadate, die aus den weniger beständigen Ortho- und Pyrovanadaten in wässriger Lösung sich bilden. Das Vanadinsäureanhydrid,  $V_2O_5$ , ist ein gelbbraunes Pulver, die Alkalinadate sind farblos bis schwach gelb gefärbt.

b) Ähnlich dem Phosphor bildet das Vanadin noch eine Anzahl niederer Oxydationsstufen, von denen die vierwertige, entsprechend dem Oxyd  $V_2O_4$ , die wichtigste ist. Dieselbe dient infolge der charakteristischen Blaufärbung ihrer Salze, der sogenannten Vanadylsalze, zur Erkennung des Vanadins.  $V_2O_4$  ist ein basisches Oxyd und bildet vor allem mit den starken Mineral-

säuren stabile, basische Salze, z. B. Vanadylsulfat,  $V_2O_2(SO_4)_2$ . Saure Lösungen von Vanadinsäure werden durch Reduktionsmittel, wie schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Oxalsäure, Jodwasserstoffsäure, Zink und Aluminium reduziert und verändern dabei ihre gelbe Farbe in die blaue des gebildeten Vanadylsalzes.

c) Infolgedessen scheidet Schwefelwasserstoff in sauren und neutralen Vanadinsäurelösungen kein Sulfid ab. Dagegen entsteht in neutraler oder ammoniakalischer Lösung der Vanadate durch Schwefelammonium zuerst ein brauner Niederschlag, der sich aber in gelbem Schwefelammonium mit brauner, in farblosem Schwefelammonium in kirschroter Farbe auflöst unter Bildung von Sulfosalz. Salzsäure scheidet daraus das braune Vanadinsulfid,  $V_2S_5$ , ab.

d) Wasserstoffperoxyd färbt saure Vanadinsäurelösungen rotbraun. Beim Schütteln mit Äther bleibt derselbe ungefärbt.

e) Die Ähnlichkeit der Vanadinsäure mit der Phosphorsäure zeigt sich in der ähnlichen Unlöslichkeit der Silber-, Blei-, Kupfer- und Mercurosalze, die ähnlich wie die Phosphate gefärbt und unlöslich sind.

f) Die Phosphorsalz- und Boraxperle wird in der Oxydationsflamme gelb, in der Reduktionsflamme in der Hitze braun, beim Erkalten grün gefärbt.

**3. Molybdän, Mo.** a) Die beständigsten Verbindungen des Molybdäns leiten sich von dem Molybdäntrioxyd,  $MoO_3$ , ab, das entsprechend der Stellung des Molybdäns in der sechsten Gruppe des periodischen Systems die höchste Oxydationsstufe darstellt. Das Molybdäntrioxyd ist ähnlich dem Chromtrioxyd,  $CrO_3$ , ein Säureanhydrid, von dem sich die Molybdänsäure,  $H_2MoO_4$ , ableitet. Die Salze dieser Säure, die Molybdate, sind meistens weiß bzw. farblos. Das wichtigste Salz ist das saure Ammoniummolybdat des Handels,  $3(NH_4)_2MoO_4 \cdot 4MoO_3 \cdot 4H_2O$ . Die Molybdänsäure,  $H_2MoO_4$ , und das Molybdänsäureanhydrid,  $MoO_3$ , sind in Wasser unlöslich, dagegen in Säuren löslich. Aus Molybdatlösungen fallen deshalb verdünnte Säuren zunächst Molybdänsäure, die sich im Überschuß derselben wieder auflöst.

b) Ähnlich wie die Chromate sind auch die Molybdate des Quecksilberoxyduls, des Bleies usw. unlösliche Fällungen. Sie sind aber durchweg weiß gefärbt.

c) Durch Reduktionsmittel sind molybdänsäure Verbindungen in charakteristisch gefärbte Verbindungen niederer Oxydationsstufen des Molybdäns überzuführen. Eine salz- oder schwefelsaure Molybdatlösung färbt sich, mit metallischem Zink versetzt, zunächst unter Bildung einer kolloidalen Lösung von Molybdänblau intensiv blau, dann allmählich grün und wird endlich braun unter Bildung von Molybdäntrichlorid,  $MoCl_3$ . Ähnlich wirken andere energische Reduktionsmittel, wie z. B. Zinnchlorür. Solche mit Zink oder Zinnchlorür reduzierte Molybdänlösungen liefern mit Rhodankali eine dem Ferrirhodanid ähnliche, tiefrote Färbung von Molybdänrhodanid, die beim

Schütteln mit Äther in diesen übergeht. Dagegen reduziert schweflige Säure nur in neutraler Lösung unter Blaufärbung. Noch schwächer reduziert Schwefelwasserstoff, der Molybdatlösungen zuerst blau färbt, dann aber braunes Molybdäntrisulfid,  $\text{MoS}_3$ , ausfällt; der natürlich vorkommende graphitähnliche Molybdänglanz ist dagegen Molybdändisulfid,  $\text{MoS}_2$ .

d) Eine vollständige Fällung des Molybdäns als Trisulfid ist mit Schwefelwasserstoff schwer zu erzielen. Die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit ist meist blau gefärbt. Setzt man aber zu der Molybdänsäurelösung Schwefelammonium, so löst sich zuerst gebildetes Trisulfid unter Bildung von Sulfosalz,  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ , auf, das durch Zufügen von Salzsäure wieder gespalten wird unter Bildung von braunem Molybdäntrisulfid,  $\text{MoS}_3$ .

e) Nicht zu kleine Mengen Molybdänsäure kann man durch Natriumphosphat in der bereits bei den Reaktionen der Phosphorsäure besprochenen Weise durch Bildung von Ammoniumphosphormolybdat nachweisen. Man muß die mit viel Salpetersäure angesäuerte Molybdatlösung mit einer geringen Menge Natriumphosphatlösung versetzen und schwach erwärmen. Das Molybdat muß sich dem zugesetzten Phosphat gegenüber im Überschuf befinden.

f) Molybdänsäurelösung, mit konzentrierter Schwefelsäure in einer Porzellanschale oder Platinschale bis nahezu zur Trockne eingedampft, liefert eine intensiv blau gefärbte, erstarrende Masse infolge Reduktion.

g) Ein trockenes Molybdänsalz mit konzentriertem Ammoniak und mit 3 proz. Wasserstoffperoxyd versetzt, liefert eine Rosafärbung, die beim Eindampfen mit Schwefelsäure in Gelb bis Orange übergeht.

h) Die Phosphorsalz- und Boraxperle werden so gut wie nicht in der Oxydationsflamme, nur in der Reduktionsflamme gefärbt, und zwar die Phosphorsalzperle grün, die Boraxperle braun.

**4. Wolfram, W.** a) Das Wolfram steht mit dem Molybdän in der sechsten Gruppe des periodischen Systems und besitzt, wie aus der benachbarten Stellung dieser beiden Elemente zu vermuten, große Ähnlichkeiten mit diesem. Sein höchstes und zugleich beständigstes Oxyd ist das Wolframtrioxyd,  $\text{WO}_3$ , ebenfalls wie das Molybdäntrioxyd ein ausgesprochenes Säureanhydrid. Das gelbe Wolframtrioxyd löst sich leicht in Alkalilauge und Ammoniaklösung unter Bildung von Wolframaten:  $\text{WO}_3 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Aus den löslichen Wolframaten wird die Wolframsäure,  $\text{H}_2\text{WO}_4$ , durch Mineralsäuren als weiße Fällung abgeschieden, ähnlich wie die Molybdänsäure. Sie löst sich nur schwierig im Überschuf der Säure, am meisten schließlich noch in konzentrierter Salzsäure auf. Leicht löslich ist die Wolframsäure nur in überschüssiger Phosphorsäure, weil dieselbe mit ihr die komplexe Phosphorwolframsäure bildet, deren Natriumsalz,  $\text{Na}_3\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 12\text{WO}_3$ , z. B. in Wasser leicht löslich ist.

b) Das Wolfram bildet ähnlich wie das Molybdän noch eine Anzahl niederer Oxydationsstufen, die ebenfalls durch charakteristische Färbung

ausgezeichnet sind. Dieselben entstehen durch Reduktion der Verbindungen des Trioxyds durch bekannte Reduktionsmittel, wie z. B. Salzsäure und Zink. Eine Alkaliwolframatlösung damit versetzt, liefert zunächst unlösliche, weiße Wolframsäure, die in kurzer Zeit durch die Bildung eines besonderen Oxyds zunächst intensiv blau, dann grün und zuletzt braun gefärbt wird.

Wolframatlösungen mit Zinnchlorür reduziert, liefern zunächst eine gelbe Fällung, die beim Erwärmen mit Salzsäure intensiv blau wird. Man kann mit dieser Reaktion geringe Mengen Wolframsäure nachweisen.

c) Schwefelwasserstoff erzeugt in sauren Lösungen der Wolframsäure keine Fällung, ebenso Schwefelammonium in ammoniakalischer Lösung nicht, da das Wolframtrisulfid in überschüssigem Schwefelammonium löslich ist. Beim Versetzen mit Salzsäure aber wird das Sulfosalz gespalten unter Abscheidung von braunem Wolframtrisulfid,  $WS_3$ .

d) Die Mercur- und Bleiwolframate sind weiße, in Wasser unlösliche, in Mineralsäure lösliche Niederschläge, die, ähnlich wie die Molybdate, aus neutralen Lösungen gefällt werden können.

e) Die Phosphorsalzperle wird in der Reduktionsflamme, namentlich bei etwas Zinnzusatz, tiefblau gefärbt, bei Zusatz oder Gegenwart einer Spur Eisensalz blutrot. In der oxydierenden Flamme entsteht keine Perlfärbung. Die Boraxperle wird weder im Reduktions- noch Oxydationsraume gefärbt.

**5. Gold, Au.** a) Die Verbindungen des Goldes leiten sich von zwei Oxyden ab, dem Aurooxyd,  $Au_2O$ , und dem Aurioxyd,  $Au_2O_3$ . Diese beiden Oxyde können nicht direkt durch Oxydation von Gold erhalten werden, da sich Gold als edelstes Metall nicht oxydieren läßt. Sie werden aus Aurichlorid erhalten. Für alle Goldverbindungen ist meistens das Aurichlorid,  $AuCl_3$ , das Ausgangsmaterial, das beim Auflösen von Gold in Königswasser, dem einzigen sauren Lösungsmittel für Gold, erhalten wird. Das Aurichlorid ist wie die Oxyde selbst bei schwachem Erhitzen unbeständig, spaltet zunächst Chlor ab unter Bildung von Aurochlorid,  $AuCl$ , das ähnlich wie Chlorsilber unlöslich, aber von gelbweißer Farbe ist, und das sich seinerseits wieder leicht weiter in elementares Gold und Chlor zersetzt. Die wichtigeren und beständigeren Verbindungen sind die Auriverbindungen. Dieselben treten meistens komplex auf. So verbindet sich das Aurichlorid,  $AuCl_3$ , mit Salzsäure zu der Aurichlorwasserstoffsäure,  $HAuCl_4$ . Die Lösungen der Aurisalze sind gelb gefärbt.

b) Das Aurihydroxyd,  $Au(OH)_3$ , ist ein ausgesprochen amphoterer Hydroxyd, es bildet sowohl mit starken Säuren Salze, z. B. mit Salzsäure das bereits angeführte Aurichlorid,  $AuCl_3$ , löst sich aber auch in starken Laugen unter Bildung von Auraten auf, in Kalilauge z. B. unter Bildung von Kaliumaurat:  $Au(OH)_3 + KOH = 2H_2O + AuO.K$ . Deshalb wird eine Aurilösung durch Alkalihydroxyd und Alkalicarbonat in der Hitze zunächst unter Abscheidung von rostbraunem Aurihydroxyd gefällt. In Alkalilauge löst sich aber der Niederschlag unter Bildung einer gelben Lösung auf, die durch Mineralsäure wieder fällbar ist.

c) In besonderer Weise verhalten sich Goldchloridlösungen beim Versetzen mit Ammoniak- und Ammoniumcarbonatlösung. Es entsteht keine Fällung von Aurihydroxyd, sondern eine braungelbe Fällung von Goldimidverbindungen, z. B.  $\text{Au}(\text{HN})\text{NH}_2$ , sogenanntes Knallgold, so genannt, weil es in trockenem Zustande beim Erhitzen oder durch Schlag explodiert.

d) Man erkennt Goldverbindungen hauptsächlich an ihrer außerordentlich leichten Reduzierbarkeit durch die verschiedensten Reduktionsmittel zu metallischem Gold. Durch eine Anzahl solcher Reduktionsmittel wird das Gold in kolloider, d. h. außerordentlich fein verteilter Form abgeschieden, so daß in der Lösung charakteristische Farberscheinungen entstehen, durch welche das Gold leicht erkennbar ist. So werden verdünnte Goldlösungen beim Versetzen mit Zinnchlorür rosa bis purpur gefärbt und liefern schließlich Niederschläge, Cassiusscher Goldpurpur genannt, die aus einem Gemenge von feinst verteiletem Gold und Zinnsäure bestehen. Aus stark salzsauren und konzentrierten Goldlösungen fällt reines, braunes Goldmetall aus. Sehr geringe Goldmengen sind durch Zinnchlorür noch an der entstehenden rotbraunen bzw. gelben Färbung zu erkennen.

Ebenfalls in saurer Lösung sind geringe Mengen Gold dadurch festzustellen, daß man zu derselben einige Tropfen Arsensäure, 2 Tropfen Ferrichlorid und 2 Tropfen konzentrierte Salzsäure setzt und nach dem Verdünnen mit Wasser ein Stückchen metallisches Zink zugibt. Die Flüssigkeit wird dann rosa bis purpur gefärbt.

In alkalischer Lösung läßt sich das Gold durch Wasserstoffsuperoxyd nachweisen, das sofort das Gold als bräunliche, im durchfallenden Licht blaugrün erscheinende Fällung abscheidet.

Sämtliche anderen Reduktionsmittel, wie Ferrosalze, Oxalsäure, schweflige Säure usw. reduzieren Goldlösungen sofort in der Kälte unter Abscheidung von braunem Goldmetall.

e) Schwefelwasserstoff fällt aus Goldchloridlösung in der Kälte Golddisulfid,  $\text{Au}_2\text{S}_2$ , in der Hitze dagegen reduziert er Schwefelwasserstoff Goldlösungen unter Bildung von braunem Goldmetall:  $8\text{AuCl}_3 + 3\text{H}_2\text{S} + 12\text{H}_2\text{O} = 24\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{Au}$ . Das Goldsulfid löst sich etwas in gelbem Schwefelammonium, leichter in Alkalisulfid unter Bildung von Sulfosalz auf, aus dem es durch Säure wieder ausfällbar ist. Schwefelammonium erzeugt deshalb in alkalischen Goldlösungen eine Fällung von braunem Goldsulfid, das sich im Überschuß des Schwefelammoniums wieder etwas auflöst. Das Goldsulfid löst sich in Königswasser und Cyankaliumlösung, nicht aber in Salpetersäure und Salzsäure.

**6. Platin, Pt.** a) Die wichtigsten Verbindungen des Platins leiten sich von den beiden Oxyden Platinoxydul,  $\text{PtO}$ , und Platindioxyd,  $\text{PtO}_2$ , ab. Die analytisch bedeutsamen Verbindungen sind die letzteren, in denen das Platin vierwertig ist. Das Ausgangsprodukt zu diesen Verbindungen ist die Auflösung des Platins in Königswasser, die eine komplexe Verbindung des Platintetrachlorids,  $\text{PtCl}_4$ , mit Salzsäure, die Platinichlorwasserstoffsäure,

$\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , enthält. Die Lösung ist verdünnt gelb, konzentriert gelborange gefärbt. Sie dient, wie bereits beim Kalium erwähnt, als Reagens auf Kaliumionen, da ihr Kaliumsalz in Wasser und Alkohol schwer löslich ist. Umgekehrt kann man Kalium- bzw. Ammoniumchlorid als Reagens auf nicht zu verdünnte Lösungen von Platinichlorwasserstoffsäure verwenden.

b) Das Platindioxydhydrat,  $\text{Pt}(\text{OH})_4$ , besitzt amphoteren Charakter. Deshalb werden Platinlösungen mit Alkalilauge zunächst unter Bildung eines gelblichweißen Niederschlages gefällt, der sich sowohl in Säure als in überschüssiger Alkalilauge, wenigstens in frisch gefälltem Zustande, auflöst.

c) Jodkaliumlösung ruft in Platinchloridlösungen eine intensive, dunkelbraune Färbung hervor, offenbar unter Bildung von stark gefärbtem, löslichem Kaliumplatinjodid,  $\text{K}_2\text{PtJ}_6$ . Die Reaktion ist sehr empfindlich, doch wird sie durch folgende Reaktion an Schärfe noch übertroffen.

d) Zinnchlorür färbt salzsaure Platinchloridlösungen unter Bildung von kolloidem Platin intensiv rot, besonders beim Erwärmen. Die Färbung geht beim Schütteln mit Äther oder Essigäther in denselben über. Verdünnte Platinlösungen werden durch Zinnchlorür immer noch deutlich erkennbar gelb gefärbt.

e) Unterschiedlich von Goldlösung werden Platinlösungen durch Reduktionsmittel nicht so leicht zu Metall reduziert wie diese. Ferrosalze und Oxalsäure reduzieren Platinlösungen in saurer Lösung überhaupt nicht, Ferrosalze erst nach dem Neutralisieren mit Soda in der Siedehitze. Ebenso wirken Hydrazinchlorhydrat und Formaldehyd erst in alkalischer Lösung und fällen das Platin zum Teil als Spiegel, zum Teil als außerordentlich fein verteiltes Metall, als Platinmohr, aus. In saurer Lösung wird Platinchlorid nur von unedlen Metallen, z. B. Zink, Magnesium und Aluminium, zu Metall reduziert.

f) Schwefelwasserstoff färbt Platinlösungen anfänglich braun und erzeugt in der Hitze eine braunschwarze Fällung von Platindisulfid,  $\text{PtS}_2$ . In gelbem Schwefelammonium löst sich dieses Sulfid nur gering auf. Daher werden auch alkalische Platinlösungen von Schwefelammonium unter Bildung desselben Sulfids größtenteils gefällt. Das Platinsulfid ist nur in starker Salpetersäure und Königswasser löslich.

---

## Tabelle I.

Die Analyse enthält nur: **Alkaliverbindungen**, und zwar Kalium-, Natrium-, sowie Ammoniumverbindungen, als Anionen diejenigen der Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure.

### I. Vorprüfung.

- a) Im Glühröhrchen, einem etwa 20 mm langen und 3 mm weiten, einseitig zugeschmolzenen Glasröhrchen wird eine erbsengroße Menge der trockenen Analysesubstanz allmählich bis zum Glühen erhitzt. Man beobachtet dabei:
  - c) *Entweichen von Wasser*, das sich an den kälteren Teilen des Röhrchens wieder kondensiert und bei Kristallen oft unter Knistern abgegeben wird.
  - β) *Entwicklung von weißen Dämpfen* von sich verflüchtigen Ammonialsalzen.
  - γ) *Geruch nach Ammoniak*, falls Ammonsalze zugegen sind.
  - δ) Hinterbleiben eines *weißen Rückstandes*, falls nicht nur Ammonsalze zugegen sind.
- b) Prüfung auf Ammonsalze: Es wird ein kleiner Teil der Lösung der Substanz durch Kochen mit Natronlauge auf Ammoniak geprüft, erkennbar durch 1. *Geruch*, 2. *alkalische Reaktion* mit rotem Lackmuspapier oder Curemmapapier.
- c) Färbung der Flamme: Am Öhre eines Platindrahtes wird eine kleine Menge der Substanz mit Salzsäure befeuchtet und zunächst unten an den äußeren Saum der Flamme und schließlich in den Schmelzraum gebracht. Nach dem Glühen befeuchte man die am Platindraht verbliebene Masse mit Salzsäure und erhitze nochmals in der Flamme. Ammonsalze entfernt man zweckmäßig durch Glühen in einem kleinen Tiegel vor Anstellung der Flammenreaktionen. Die Flamme färbt sich:
  - α) *gelb*, bei Gegenwart von *Natriumverbindungen*;
  - β) *violett*, bei Gegenwart von *Kaliumverbindungen*, falls Natriumsalze abwesend sind. Bei Gegenwart letzterer beobachtet man durch ein blaues Kobaltglas, das nur die gelbe Natriumflamme verdeckt.

### 2. Trennung der Kationen.

- a) Sind Ammonsalze vorhanden, dann werden dieselben durch schwaches Glühen der trockenen Substanz im Porzellantiegel vertrieben. Der Rückstand wird in ganz wenig Wasser gelöst.
- b) Prüfung auf Kalium: Ein Teil der Lösung des Glührückstandes oder der ursprünglichen, ammonialsalzfreien Substanz wird α) mit konzentrierter *Weinsäurelösung* und einigen Tropfen Natriumacetat versetzt; β) auf Objektträger mit *Platinchlorwasserstoffsäure* versetzt (Mikroskop).
- c) Prüfung auf Natrium: Ein zweiter Teil der Lösung wird mit einem Tropfen reiner Kalilauge und mit einigen Kubikzentimetern einer Lösung von *pyroantimonisaurer Kalium* versetzt. Niederschlag muß kristallinisch werden.

### 3. Prüfung auf Säuren.

- a) Eine mit Salpetersäure angesäuerte Lösung der Substanz wird mit  $\text{AgNO}_3$ -Lösung auf Salzsäure geprüft.
- b) Eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung der Substanz wird mit Ferrosulfat gesättigt und mit konzentrierter Schwefelsäure zur Prüfung auf Salpetersäure unterschichtet.
- c) Eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung der Substanz wird mit  $\text{BaCl}_2$ -Lösung auf Schwefelsäure geprüft.

## Tabelle II.

Die Analyse enthält: **Erdalkali-, Magnesium- und Alkaliverbindungen**, und zwar: Barium-, Strontium-, Calcium- und Magnesium-, sowie Kalium-, Natrium- und Ammonverbindungen, als Anionen diejenigen der Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Kohlensäure.

## 1. Vorprüfung.

- a) Im Glühröhrchen: wie Tabelle I.  
 b) Prüfung auf Ammonsalze: wie Tabelle I.  
 c) Färbung der Flamme: wie Tabelle I,  $\alpha$  und  $\beta$ ; die Färbungen der Alkalisalze werden gewöhnlich durch diejenigen der Erdalkalisalze verdeckt. Die Flamme wird gefärbt:  
 $\gamma$ ) grün, durch *Bariumsalze*,  
 $\delta$ ) karminrot, durch *Strontiumsalze*,  
 e) gelbrot, durch *Calciumsalze*.  
 Flamme zu Sulfiden und führt diese durch Betupfen mit Salzsäure in Chloride über.  
 d) Auf Kohle:  $\alpha$ ) Man mische einen kleinen Teil der Analysensubstanz mit der vierfachen Menge Soda und schmelze das Gemisch mit dem Lötrohr auf Holzkohle. Die Schmelze, mit Wasser angefeuchtet, gibt auf Silberblech *Heparfleck*, falls Sulfate (oder sonstige Schwefelverbindungen) vorhanden sind.  
 e) Mit verdünnter Schwefelsäure: Aufbrausen der trockenen Substanz damit zeigt *Kohlensäure* an, nachzuweisen durch Trüben von *Barytwasser*.  
 f) Mit konzentrierter Schwefelsäure:  
 $\alpha$ ) Schäumendes Aufbrausen: *Kohlensäure*.  
 $\beta$ ) Entwicklung stechend riechender Dämpfe, besonders beim Erwärmen, mit Ammoniak Nebel bildend: *Salzsäure*.  
 $\gamma$ ) Entwicklung brauner Dämpfe von *Stickoxyden* beim Erhitzen: *Salpetersäure*.

## Tabelle II.

## 2. Trennung der Kationen.

Abscheidung der Erdalkalien als Carbonate. Die trockene Substanz wird mit Wasser bzw. Salzsäure zwecks Lösung behandelt. Ein unlöslich bleibender Rückstand wird abfiltriert und nach 3. dieser Tabelle behandelt. Die Lösung wird mit Chlorammonium-, dann mit Ammoniaklösung bis zur schwach alkalischen Reaktion, schließlich mit Ammoniumcarbonatlösung versetzt und gekocht.

**Niederschlag:** Er enthält die Carbonate von Barium, Strontium und Calcium, nach I oder II weiter zu behandeln.

I. Dieselben werden filtriert und in wenig warmer Essigsäure nach dem Auswaschen gelöst. Eine Probe der Lösung wird mit *Gipswasser* kalt geschüttelt. Entsteht keine Fällung, so ist nur Calcium vorhanden, auf das später besonders geprüft wird. Entsteht ein Niederschlag, so wird die essigsäure Lösung der Carbonate mit *Kaliumchromat* versetzt:

**Niederschlag:**  $\text{BaCrO}_4$ , gelb, löslich in  $\text{HCl}$ ; Ba mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fällbar.

**Filtrat:** Strontium- und Calciumsalz. Beide nochmals mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  gefällt, filtriert und die Carbonate in wenig Essigsäure gelöst. Je 1 Tl. der Lösung geprüf

- a) mit *Gipswasser* auf Strontium;
- b) mit *Ammoniumoxalat* nach starkem Verdünnen mit Essigsäure auf Calcium.

oder II. Die Carbonate werden in verdünnter Salzsäure gelöst und ein Teil der Lösung mit *Gipswasser* auf Barium und Strontium geprüft. Entsteht kein Niederschlag, so ist nur Calcium vorhanden. Tritt aber Fällung ein, so wird die salzsaure Lösung eingedampft und der trockene Rückstand mit *Alkohol* unter Zerküchen extrahiert.

**Rückstand:**  $\text{BaCl}_2$ , durch Flammenfärbung oder mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nachweisbar.

**Filtrat:**  $\text{SrCl}_2$  und  $\text{CaCl}_2$ . Diese Chloride werden nach dem Verjagen des Alkohols dreimal mit konzentrierter Salpetersäure abgedampft und die trockenen Niträte mit Alkohol übergossen.

**Rückstand:**  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ .

**Filtrat:**  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .

**Filtrat:** Die Lösung enthält: Magnesium- und Aluminium- und Alkali-salze. Zur Prüfung auf Magnesium wird ein Teil der Lösung mit reichlich Ammoniak und *Natriumphosphatlösung* warm versetzt. Entsteht keine Fällung, so wird sofort eingedampft und nach dem Verreiben der Ammonsalze auf Alkalien geprüft. Hat sich dagegen ein kristallinischer Niederschlag gebildet, so werden ebenfalls nach erfolgtem Eindampfen die Ammonsalze verflüchtigt, dann der Rückstand mit *Barytwasser* gekocht und das ausgefallene Magnesiumhydroxyd abfiltriert. Das überschüssige Barium wird aus der Lösung mit Ammoncarbonat (oder Schwefelsäure) gefällt. Das Filtrat enthält dann nur noch Alkali- und Ammonsalze, deren Trennung s. Tab. I.

### 3. Untersuchung des Säure-Unlöslichen.

Beim Behandeln der ursprünglichen Substanz mit Salzsäure kann ungelöst bleiben:  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ . Man kocht den weißen, ausgewaschenen Rückstand etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde mit konzentrierter *Sodalösung* in einer Porzellanschale.  $\text{CaSO}_4$  verwandelt sich dabei vollkommen,  $\text{SrSO}_4$  größtenteils,  $\text{BaSO}_4$  dagegen nur geringenteils in das entsprechende Carbonat. Zur vollständigeren Umwandlung *schmilzt* man deshalb den Rückstand mit der fünffachen Menge Soda und nimmt die Schmelze mit heißem Wasser auf. Der weiße Niederschlag wird gut mit heißem Wasser ausgewaschen und danach nach 2. I oder II dieser Tabelle behandelt. Im Filtrat kann mit  $\text{BaCl}_2$ -Lösung Sulfat nachgewiesen werden.

### 4. Prüfung auf Säuren.

Wie Tabelle I. Falls die Analysesubstanz sich in Salzsäure vollkommen löst, kann bei Gegenwart von Ba und Sr keine  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , bei Gegenwart von Ca nur in geringer Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugegen sein.

Kohlensäure wird bereits in der Vorprüfung nachgewiesen, Schwefelsäure gegebenenfalls im Säure-Unlöslichen.

## Tabelle III.

Die Analyse enthält: Verbindungen der **Metalle der Schwefelammoniumgruppe, der Erden, der Erdalkalien, des Magnesiums und der Alkalien**, und zwar: Eisen-, Zink-, Kobalt-, Nickel-, Aluminium- und Chromverbindungen, sowie Verbindungen der in Tabelle I und II aufgeführten Metalle, als Anionen diejenigen der Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Kohlensäure, ev. Phosphorsäure und Oxalsäure (Chromsäure und Übermangansäure).

## 1. Vorprüfung.

- a) Im Glühröhrchen: wie Tabelle I.  
 b) Auf Ammonsalze: wie Tabelle I.  
 c) Flammenfärbung: wie Tabelle II.  
 d) Auf der Kohle:  $\alpha$ ) wie Tabelle II.  
                                    $\beta$ ) Ein in der Hitze gelber, in der Kälte weißer *Beschlag*: *Zink*.  
 e) u. f) Mit verdünnter und konzentrierter Schwefelsäure: wie Tabelle II. [Falls freie Metalle zugegen, Entwicklung von brennbarem Wasserstoff, falls Oxalsäure, mit konzentrierter Schwefelsäure Kohlenoxyd (brennbar) und Kohlendioxyd.]  
 g) Phosphorsalzperle: Am Ohr eines Platindrahtes oder am Magnesiastäbchen schmilzt man bis zum ruhigen Fluß etwas Phosphorsalz. Von der Analysensubstanz wird etwas an die Perle gebracht. Darauf in der Oxydationsflamme erhitzt, färbt die Perle:  
                                   *gelb*: Eisen, Nickel;                   *grün*: Chrom;  
                                   *blau*: Kobalt;                               *violett*: Mangan.

In der Reduktionsflamme verschwinden die Färbungen von Mangan und Nickel, die übrigen bleiben.

## 2. Trennung der Kationen.

**Trennung A:** Phosphate und Oxalate sind nicht anwesend.

Empfehlenswert, wenn *Mangan* und *Kobalt nicht* oder in geringer Menge zugegen sind.

Durch Erwärmen, gegebenenfalls durch Eindampfen der Analysesubstanz mit Salzsäure (bei vermuteter Gegenwart von Chromsäure unter Zusatz von etwas Alkohol) bringt man entweder die ganze Substanz oder wenigstens das Säure-Lösliche in Lösung. Unlösliches wird abfiltriert und nach 3. dieser Tabelle behandelt. Auftreten von Chlördämpfen beim Behandeln mit Salzsäure gestattet Rückschlüsse auf die Wertigkeit einiger Metalle [ $\text{MnO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  usw.]. Ist Chlorentwicklung nicht festzustellen, so oxydiert man

oder Wasserstoffperoxyd. Das überschüssige Oxydationsmittel muß gut verköcht werden. Zur heißen Lösung fügt man einige Kubikzentimeter Chlorammon- und dann Ammoniaklösung in geringem Überschuß hinzu und filtriert rasch:

**Niederschlag:**  $\text{Al(OH)}_3$ ,  $\text{Cr(OH)}_3$ ,  $\text{Fe(OH)}_3$  [sowie geringe Mengen  $\text{Co(OH)}_2$  und  $\text{Mn(OH)}_2$ ]. Lösen in wenig Salzsäure 1:1 und Übersättigen mit verdünnter Natronlauge in der Kälte:

**Niederschlag:**  $\text{Fe(OH)}_3$  [und geringe Mengen  $\text{Cr(OH)}_3$ ,  $\text{Co(OH)}_2$  und  $\text{Mn(OH)}_2$ ]. Prüfen auf Fe mit *Berlinerblau-* und *Rhodanreaktion*.

↓  
**Filtrat:**  $\text{AlO(OH)}$ ,  $\text{CrO(OH)}$ . Falls Lösung grün, dann kochen:

**Niederschlag:**  $\text{Cr(OH)}_3$  durch Schmelzen mit Soda und Salpeter in gelbes *Chromat* übergeführt, zuwellen durch grüne Mangananfärbung verdeckt.  
Nach Kochen mit Alkohol und Absetzen Gelbfärbung der Lösung.

↓  
**Filtrat:**  $\text{AlO(OH)}$ . Mit Salzsäure angesäuert und mit Ammoniak gefällt als  $\text{Al(OH)}_3$ . Bestätigung durch *Thénardblaureaktion*.

↓  
**Filtrat:**  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ , Erdaalkalien und Alkalien. Fällung mit möglichst farblosem Schwefelammonium.

**Niederschlag:**  $\text{MnS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{NiS}$ ,  $\text{CoS}$ . Nach gutem Auswaschen Schütteln mit verdünnter Salzsäure (5 Vol.  $\text{H}_2\text{O}$ , 1 Vol. konz.  $\text{HCl}$  1,12).

↓  
**Rückstand:**  $\text{NiS}$ ,  $\text{CoS}$ . Lösen in Königswasser, zu Sirupdicko eindampfen, in Wasser aufnehmen, dann prüfen:

- a) in ammoniakalischer Lösung auf Nickel mit *Dimethylglyoxim*,
- b) mit *Ammonrhotanat*, *Kaliumnitrit* und *Phosphorsalzperle* auf Kobalt.

↓  
**Filtrat:**  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  (kleine Mengen  $\text{NiCl}_2$ ), mit  $\text{NaOH}$  gekocht:

**Niederschlag:**  $\text{Mn(OH)}_2$ ,  $[\text{Ni(OH)}_2]$ ; gelöst in starker  $\text{HNO}_3$ , mit  $\text{PbO}_2$  gekocht: *Violettfarbig* durch  $\text{HMnO}_4$ .

↓  
**Filtrat:**  $\text{Zn(OH)}_2$ , mit Essigsäure angesäuert und mit  $\text{H}_2\text{S}$  (*weiß*) gefällt. Identifizierung: *Einmannsgrünbildung*.

↓  
**Filtrat:** Enthält die Erdaalkalien und Alkalien (Tabelle I und II).

(Fortsetzung von Tabelle III.)

**Trennung B:** Phosphate und Oxalate sind nicht anwesend.  
Empfehlenswert bei *Gegenwart* von *Mangan* und *Kobalt*, besonders bei genauer Prüfung auf *Zinn* und *Aluminium*.  
Man versetzt die heiße, zu untersuchende Lösung mit Salmiak, Ammoniak und farbloser Schwefelammoniumlösung:

**Niederschlag:**  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MnS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{NiS}$ ,  $\text{CoS}$  (bei Gegenwart von Fe, Ni und Co schwarz) wird gut ausgewaschen und in einem Kölbchen mit 100 ccm Salzsäure (5 Vol.  $\text{H}_2\text{O}$ , 1 Vol. konz. HCl, spez. Gew. 1,12) geschüttelt:

**Rückstand:** NiS, CoS. Nach Tabelle III, 2 A, behandelt.

**Filtrat:**  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  [kleine Mengen  $\text{NiCl}_2$ ]. Falls  $\text{CrCl}_3$  zugegen, grün gefärbt. Zuerst  $\text{H}_2\text{S}$  verköcht, mit einigen Tropfen konz.  $\text{HNO}_3$  eventuell vorhandenes Ferrosalz oxydiert, dann heiß mit Natronlauge (3 Gew.-Tle.  $\text{H}_2\text{O}$  + 1 Gew.-Tl. NaOH) versetzt.

**Niederschlag:**  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ,  $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ . In wenig konzentrierter Salzsäure gelöst, dann mit Chlorammon- und Ammoniaklösung gefällt und rasch filtriert.

**Niederschlag:**  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .

a) *Prüfung auf Cr:* Ein Teil des Niederschlags wird mit *Salpeter* und *Soda* geschmolzen, die wässrige Lösung filtriert, mit Essigsäure angesäuert. Fällung mit  $\text{AgNO}_3$  oder mit  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ .

b) *Prüfung auf Fe:* Ein anderer Teil des Niederschlags wird in HCl gelöst, und Fe durch *Bertnerblau-* oder *Rhodanreaktion* identifiziert.

**Filtrat:**  $\text{MnCl}_2$ ,  $[\text{NiCl}_2]$ ; mit NaOH gefällt und im Niederschlag  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  durch *Manganatschmelze* oder Oxydation in stark salpetersaurer Lösung mit  $\text{PbO}_2$  zu *Fermangansäure* nachgewiesen.

**Filtrat:**  $\text{AlO}(\text{ONa})$ ,  $\text{Zn}(\text{ONa})_2$ , mit Salzsäure angesäuert und mit Ammoniaklösung gefällt.

**Niederschlag:**  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , durch *Thénardsblaureaktion* bestätigt.

**Filtrat:**  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_2$ . Nach Ansäuern mit Essigsäure Zn als *ZnS* mittels  $\text{H}_2\text{S}$  (-wasser), bzw. auf Filterpapier als *Rinnmannsgrün* nachgewiesen.

### Trennung C: Bei Gegenwart von Phosphaten und Oxalaten.

Empfehlenswert, wenn *Mn*, *Co* und *Fe* in geringer Menge oder *nicht zugegen* sind. Die salzsaure Lösung, in welcher eventuell vorhandene Chromsäure durch Eindampfen mit Salzsäure und Alkohol reduziert ist, wird mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure oder einem sonstigen Oxydationsmittel kurz gekocht bis zur Vertreibung des Überschusses desselben, dann heiß mit Chlorammon- und Ammoniaklösung in geringem Überschuß versetzt und rasch filtriert.

**Niederschlag:**  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  [geringe Mengen  $\text{Co}(\text{OH})_2$  und  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ], ferner Phosphate und Oxalate von *Al*, *Cr*, *Fe*, *Ba*, *Sr*, *Ca*, *Mg*. Fehlen diese letzteren Metalle sämtlich, so fällt bei Gegenwart von *Mn* nur  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4$  und  $\text{Mn}_2\text{C}_2\text{O}_4$  aus; fehlt auch *Mn* und ist bloß *Zn* vorhanden, so entsteht mit  $\text{NH}_3$  zuerst eine geringe Fällung, die sich aber im Überschuß von  $\text{NH}_3$  bei Gegenwart von genügend Ammonsalz auflöst.

Eine erste Probe des Niederschlags löst man in Salpetersäure (1:1 = 25 Proz.) auf und prüft auf *Phosphorsäure* mit *Ammoniummolybdat*.

Eine zweite Probe der Fällung kocht man 5 Minuten mit konzentrierter Sodälösung, filtriert, säuert das Filtrat mit Essigsäure an und prüft mit *Chlorcalciumlösung* auf *Oxalsäure*.

Zur Abscheidung der Phosphorsäure, falls solche festgestellt, kocht man den gesamten Niederschlag mit konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. = 1,3) und der achtfachen Menge Zinnfolie, als schätzungsweise Phosphorsäure vorhanden ist. Man verdünnt und filtriert eine kleine Probe der Lösung und prüft, ob dieselbe phosphorsäurefrei ist. Ist dies nicht der Fall, so muß die Hauptmenge der Lösung nochmals mit Zinnfolie und Salpetersäure gekocht werden. Nach dem Verdünnen wird das gebildete Zinnphosphat und die Metazinnssäure abfiltriert.

Die Lösung enthält neben den Nitraten der vorhandenen Metalle noch etwa vorhandene Oxalsäure. Zu ihrer Entfernung wird, nach dem Verdampfen des Säureüberschusses, mit konzentrierter Sodälösung neutralisiert und mit einem Überschuß derselben gekocht. Der Niederschlag enthält die Hydroxyde, bzw. Carbonate der vorhandenen Metalle. Die Oxalsäure befindet sich als Natriumsalz in der Lösung. Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst. Diese Lösung enthält dann die Chloride von: *Al*, *Cr*, *Fe*, [Spuren von *Co* und *Mn*] *Ba*, *Sr*, *Ca*, *Mg*. Diese Lösung wird mit Chlorammon- und Ammoniaklösung heiß versetzt und rasch filtriert.

**Niederschlag:**  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , weiter getrennt nach Tabelle III, 2, Trennung A.

**Filtrat:**  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  [etwaige Spuren von  $\text{MnCl}_2$  und  $\text{CoCl}_2$  sind mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  fällbar]. Trennung nach Tabelle II.

**Filtrat:**  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ , einen Teil der Erdalkalien und des Magnesiums, sowie sämtliche Alkalien.

Trennung nach Tabelle III, 2, Trennung A.

(Fortsetzung von Tabelle III.)

**Trennung D:** Bei Gegenwart von Phosphaten und Oxalaten.

Empfehlenswert bei *Anwesenheit* von *Fe* und *Mn*, *Abwesenheit* von *Cr*.

Man versetzt die heiße, salzsaure Lösung der zu untersuchenden Substanz mit Chlorammon-, Ammoniak- und möglichst farbloser Schwefelammonlösung.

**Niederschlag:**  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MnS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{NiS}$ ,  $\text{CoS}$ , ferner die Phosphate und Oxalate von *Al*, *Cr*, *Fe*, *Ba*, *Sr*, *Ca* und *Mg*. Fehlen diese letzteren Metalle, so fallen Manganphosphat und die Sulfide von *Zn*, *Ni* und *Co* aus, während die Oxalsäure (und Phosphorsäure) bei den Alkalen in Lösung bleibt.

In einer mit Salpetersäure (1 Tl.  $\text{H}_2\text{O}$  : 1 Tl.  $\text{HNO}_3$  konz.) behandelten und filtrierten Probe des ausgewaschenen Niederschlags wird mit *Ammonmolybdat* auf *Phosphorsäure* geprüft. Eine weitere Probe des Niederschlags wird mit konzentrierter Sodalösung 5 Minuten gekocht, filtriert und im Filtrat nach dem Ansäuern mit Essigsäure mittels *Chlorcalciumlösung* auf *Oxalsäure* geprüft.

Schließlich wird noch eine dritte Probe des Niederschlags durch Schmelzen mit *Soda* und *Salpeter* auf *Chrom* geprüft. Die Schmelze wird mit Wasser aufgenommen und gegebenenfalls gebildetes Chromat durch gelbe Farbe oder mit  $\text{AgNO}_3$  in essigsaurer Lösung festgestellt. Bei Gegenwart von *Mn* vgl. unter A.

Der gesamte Niederschlag wird im Kölbchen mit 100 ccm Salzsäure (5 Vol.  $\text{H}_2\text{O}$  + 1 Vol.  $\text{HCl}$  konz.) geschüttelt.

**Rückstand:** *NiS* und *CoS*, wie Tabelle III, 2, Trennung A, behandelt.

↓

**Lösung:**  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  (Spuren von  $\text{NiCl}_2$ ),  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ , Phosphorsäure und Oxalsäure.

Nach dem Verkochen des Schwefelwasserstoffs wird mit einigen Tropfen Salpetersäure Ferrosalz oxydiert. Bei Gegenwart von Oxalsäure wird dieselbe zuerst durch Kochen der Lösung mit überschüssiger konzentrierter Sodalösung beseitigt. Der verbleibende Rückstand enthält die Carbonate, bzw. Hydroxyde und Phosphate von *Al*, *Cr*, *Fe*, *Mn*, *Zn*, *Ba*, *Sr*, *Ca*, *Mg*, die alkalische Lösung die Oxalsäure als Natriumsalz.

Der Rückstand wird in verdünnter Salzsäure gelöst, in einer Probe auf *Fe* geprüft, mit Sodälösung gerade neutralisiert und kalt mit Natriumacetatlösung versetzt. Ist genügend Eisen in der Analyse vorhanden, so entsteht eine gelblichweiße Fällung und eine blutrote Lösung. Tritt nur eine weiße oder gelbliche Fällung ein, so fügt man kalt tropfenweise Ferrichloridlösung hinzu, bis die Lösung deutlich rötlich gefärbt erscheint. Man verdünnt dieselbe durch kochend heißes Wasser und kocht kurz:

**Niederschlag:**  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{CrPO}_4$ ,  $\text{FePO}_4$ , basische Acetate von Al, Cr und Fe. Der Niederschlag wird in konzentrierter Salzsäure gelöst und die erhaltene Lösung mit 30 Proz. Natronlauge übersättigt.

**Niederschlag:**  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .

**Filtrat:**  $\text{AlO}(\text{ONa})$ ; nach dem Neutralisieren mit Salzsäure, mit Ammoniak gefällt als  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (*Thénardsblauprobe*).

**Filtrat:**  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ . Die essigsäure Lösung wird mit Ammoniaklösung neutralisiert und mit Schwefelammoniumlösung gefällt.

**Niederschlag:**  $\text{MnS}$ ,  $\text{ZnS}$ , getrennt nach Tabelle III, 2, Trennung A.

**Filtrat:**  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ , zu trennen nach Tabelle II.

**Filtrat:** Metalle der Tabelle II.

### 3. Untersuchung des Säure-Unlöslichen.

Beim Behandeln der ursprünglichen Substanz mit Salzsäure kann ungelöst bleiben:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ . (Natürlicher Braunstein löst sich in Salzsäure langsam unter Chlorentwicklung; oft bleiben beim Lösen mineralischer Substanzen sehr kleine Mengen Gangart, meistens Sand, ungelöst zurück, an dem knirschenden Geräusch beim Reiben mit einem Glasstab erkenntlich. Dieselben werden abfiltriert und bleiben meistens unberücksichtigt.)

Falls  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  im Rückstand, ist dieser braun, falls  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , grün gefärbt, falls  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , wird auf der Kohle mit  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung Thénardsblau erhalten.

Ist eines dieser Oxyde wahrscheinlich, so schmilzt man den unlöslichen Rückstand mit Kaliumbisulfat und kocht die Schmelze mit Wasser aus:

**Rückstand:**  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$  (ev.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Bei Gegenwart von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  im Rückstand wird dieser mit Soda und Salpeter geschmolzen, besonders wenn natürlicher Chromenstein,  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ , vorliegen sollte, wodurch  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in lösliches  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  übergeführt wird, sonst nach Tabelle II, 3, weiter behandelt.

**Lösung:**  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , nach dieser Tabelle 2, A oder B weiter zu behandeln.

### 4. Prüfung auf Säuren.

Wie Tabelle II. Phosphorsäure und Oxalsäure werden in der Fällung mit Ammoniak oder Schwefelammonium, wie unter 2, C und D dieser Tabelle beschrieben, nachgewiesen.

## Tabelle IV.

Die Analyse enthält: Verbindungen der **Metalle der Kupfergruppe, der Schwefelammoniumgruppe, der Erden, der Erdalkalien und Alkalien**, und zwar: Silber-, Quecksilber-, Blei-, Wismut-, Kupfer- und Cadmiumverbindungen, sowie diejenigen der in Tabelle I, II und III aufgeführten Metalle, ferner als Anionen diejenigen der Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Kohlensäure, eventuell der Phosphorsäure und Oxalsäure.

## 1. Vorprüfung.

- a) Glühröhrchen:  $\alpha$ ),  $\beta$ ) und  $\gamma$ ) wie Tabelle I.  
 b) Bildung eines weißen Sublimats, mit  $\text{NH}_3$  sich schwarz färbend: Mercurosalz; mit  $\text{NH}_3$  sich gelb färbend: Mercurisalz; graues Sublimat (Kügelchen): metallisches Quecksilber.  
 c) Prüfung auf Ammonsalze: wie Tabelle I.  
 c) Flammenfärbung: wie Tabelle II,  $\alpha$  bis  $\epsilon$ .  
 §) **Quecksilbersalze fahlblau.**  
 §) **Kupfersalze grün.**  
 d) Auf der Kohle: wie Tabelle III,  $\alpha$  und  $\beta$ .  
 $\gamma$ ) **Metallkörper:** weiß, duktil: *Silber* und *Blei*; weiß, spröde: *Wismut*; rot, duktil (Flitter): *Kupfer*.  
 d) **Beschlag:** gelb: *Blei* und *Wismut*; braunrot: *Cadmium*.  
 e) und f) wie Tabelle II (verdünnte und konzentrierte Schwefelsäure).  
 g) Phosphorsalzperle:  
 a) wie Tabelle III.  
 $\beta$ ) **Kupfersalze** in der Oxydationsflamme *blaugrün*, in der Reduktionsflamme *rot*.

## Tabelle IV.

## 2. Trennung der Kationen.

Man behandle eine kleine Probe der Analysesubstanz mit Salpetersäure (1 : 1), filtriere vom Ungelösten (siehe 3.) ab und prüfe, ob auf Zusatz von Salzsäure zur kalten Lösung Niederschlag erfolgt. Tritt eine Fällung ein, so behandle man etwa 2 g der ursprünglichen Substanz mit Salpetersäure, versetze die schwach angewärmte Lösung mit Salzsäure, bis keine weitere Fällung erfolgt. Farbe der Lösung gibt Anhaltspunkte für Gegenwart von Cu, Cr, Ni, Co, Fe.

**Niederschlag:** AgCl, HgCl, PbCl<sub>2</sub>. Nach Auswaschen mit kalter verdünnter Salzsäure, mit reichlich Wasser ausgekocht:

**Rückstand:** AgCl, HgCl. Mit verdünntem Ammoniak (nach gutem Auswaschen mit heißem Wasser) behandelt:

**Rückstand:** HgCl, schwarz gefärbt.

**Filtrat:** AgCl als  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ , mit verdünnter Salpetersäure wieder fällbar.  
**Filtrat:** PbCl<sub>2</sub>, beim Erkalten der Lösung oft in glänzenden Nadeln auskristallisierend, in Lösung mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  als  $\text{PbCrO}_4$  oder mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als  $\text{PbSO}_4$  fällbar.

**Filterrat:** Dasselbe wird zur Vertreibung der Salpetersäure zweimal bis zur Trockene mit Salzsäure eingedampft. Falls eine Probe der Analysensubstanz, in Salpetersäure gelöst, mit Salzsäure keine Fällung gab, werden direkt 2 g der Analysensubstanz mit Salzsäure (ev. Königswasser) behandelt, falls Chlorentwicklung dabei auftritt, zweimal mit Salzsäure abgedampft und vom Ungerlösten (siehe 3.) abfiltriert. Man fügt 40 ccm 2 n-Salzsäure zum Rückstand, verdünnt mit heißem Wasser auf 300 ccm und leitet im dicht verschlossenen Kolben Schwefelwasserstoff ein. Dasselbe geschieht so lange, bis eine kleine Probe der Lösung, filtriert und mit der fünffachen Menge  $H_2S$ -Wasser versetzt, keine erneute Fällung gibt.

**Niederschlag:**  $HgS$ ,  $PbS$ ,  $Bi_2S_3$ ,  $CuS$ ,  $CdS$ . Nach dem Auswaschen mit  $H_2S$ -Wasser, kurz mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,15 = 25proz.) gekocht:

**Rückstand:**  $HgS$  [ $S$  und  $PbSO_4$ ], falls gelblich oder grau, nur  $S[PbSO_4]$ , bei Gegenwart von  $HgS$  schwarz; mit Königswasser eingedampft, gebildetes  $HgCl_2$  mit  $SnCl_2$  oder  $KJ$  nachgewiesen.

**Filterrat:**  $Pb(NO_3)_2$ ,  $Bi(NO_3)_3$ ,  $Cu(NO_3)_2$ ,  $Cd(NO_3)_2$ . Mit 10 ccm verdünnte  $H_2SO_4$  erst auf Wasserbad, dann auf Sandbad bis zum beginnenden Verflüchtigung der  $H_2SO_4$  erhitzt, nach dem Erkalten mit 10 ccm Wasser verdünnt, filtriert:

**Rückstand:**  $PbSO_4$ , löslich in ammoniakalischem *Ammoniumacetat*, daraus fällbar mit  $K_2Cr_2O_7$  oder  $H_2SO_4$ .

**Filterrat:**  $Bi_2(SO_4)_3$ ,  $CuSO_4$ , mit wässrigem Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt:

**Niederschlag:**  $BiSO_4OH$ , weiß, in verdünnter Salzsäure gelöst und mit *Natriumstammilösung* in verdünnter Natronlauge geprüft (Schwarzfärbung), oder salzsäure Lösung in stark verdünnte wässrige *Jodkaliümlösung* gegossen (Bildung von rotem  $BiJO$ ).

**Filterrat:** Ist bei Gegenwart von  $Cu$  blau gefärbt und enthält:  $Cu(NH_3)_4SO_4$ ,  $Cd(NH_3)_8SO_4$ .

Mit reichlich Cyankalilösung versetzt und  $H_2S$  eingeleitet: Fällung, gelbes  $CdS$ . Vor dem Ausfällen des  $CdS$  kann in einer Probe der schwach salzsauer gemachten Lösung  $Cu$  mit *Ferrocyankalium* noch besonders nachgewiesen werden.

**Filterrat:** Enthält alle Metalle dgr Tabelle III.

(Fortsetzung von Tabelle IV.)

**3. Untersuchung des Säure-Unlöslichen.**

Beim Behandeln der ursprünglichen Substanz mit Salpetersäure, Salzsäure (oder Königswasser) kann ungelöst bleiben: AgCl, (HgCl, PbCl<sub>2</sub>), PbSO<sub>4</sub>, BaSO<sub>4</sub>, SrSO<sub>4</sub>, (CaSO<sub>4</sub>), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Letzteres ist durch braunrote, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch grüne Färbung erkennbar, alle anderen unlöslichen Verbindungen sind weiß.

Man kocht und wäscht mit heißem Wasser aus: **Lösung:** PbCl<sub>2</sub>.

**Rückstand:** alles, außer PbCl<sub>2</sub>. Mit wässrigem Ammoniak behandelt:

**Lösung:** Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl, mit *Salpetersäure* AgCl wieder fällbar.

**Rückstand:** schwarz, falls HgCl vorhanden, enthält alles, außer PbCl<sub>2</sub> und AgCl. Wird mit Königswasser eingedampft und das gebildete HgCl<sub>2</sub> mit Wasser herausgelöst.

**Rückstand:** Mit ammoniakalischer *Ammonoacetatlösung* behandelt und damit ausgewaschen.

**Lösung:** PbSO<sub>4</sub>.

Mit  $K_2Cr_2O_7$  oder  $H_2SO_4$  auf Pb prüfbar.

**Rückstand:**

Nach Tabelle III, 3 behandelt.

**4. Prüfung auf Säuren.**

Wie in Tabelle III. Ist Silber oder Quecksilber in der Analyse gefunden, so schmelze man mit Soda, falls man in dem in verdünnter Salpetersäure unlöslichen AgCl und HgCl das Cl besonders nachweisen will. Gewöhnlich genügt die Feststellung von AgCl oder HgCl, um dadurch auch den Chlorgehalt der Substanz festzustellen.

## Tabelle V.

Die Analyse enthält: Verbindungen der **Metalle der Arsengruppe, der Kupfergruppe, der Schwefelammoniumgruppe, der Erden, der Erdalkalien und Alkalien**, und zwar: Arsen-, Antimon- und Zinnverbindungen, sowie diejenigen der in Tabelle I bis IV aufgeführten Metalle, als Anionen diejenigen der Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Kohlensäure, Phosphorsäure und Oxalsäure, Schwefelwasserstoffsäure.

## 1. Vorprüfung.

- a) Glühröhrchen: a) bis  $\gamma$ ) wie Tabelle IV.  
 Zu  $\delta$ ) *Weißes Sublimat* kann auch sein:  $As_2O_3$  und  $Sb_2O_3$ , falls Arsen, Dämpfe nach *Knoblauch* riechend; gelbes und *rotgelbes Sublimat*:  $As_2S_3$ ; braunschwarzer und schwarzer *Spiegel*: *metallisches As und Sb*.
- b) Prüfung auf Ammonsalze: wie Tabelle I.
- c) Flammenfärbung: wie Tabelle IV, a bis  $\xi$ .  
 $\mu$ ) *Arsen- und Antimonverbindungen* färben *fahlblau*.
- d) Auf der Kohle: wie Tabelle IV, a bis  $\delta$ .  
 Zu  $\gamma$ ) *Metallkörner*: weiß, duktil: *Zinn*.  
 Zu  $\delta$ ) *Beschlag*: weiß, stark:  $Sb_2O_3$ .  
 e) *Weißer Rauch, Knoblauchgeruch*: *As*.
- e) und f) wie Tabelle II. (Verdünnte und konzentrierte Schwefelsäure.)
- g) Phosphorsalzperle: wie Tabelle IV.

## 2. Trennung der Kationen.

Mit einer kleinen Probe der Analysesubstanz untersucht man ihre Löslichkeit in Salpetersäure (1:1) und prüfe, ob die erhaltene Lösung mit Salzsäure eine Fällung ergibt. Ist dies der Fall, so erwärme man etwa 2 g der Analysesubstanz mit Salpetersäure, filtriere vom Ungelösten ab (siehe 4.) und versetze in der Kälte mit verdünnter Salzsäure, bis keine Fällung mehr erfolgt.

**Niederschlag**: AgCl, HgCl, PbCl<sub>2</sub>, wird nach Tabelle IV weiter behandelt.

**Filterat**: Zur Vertreibung der Salpetersäure wird dasselbe zweimal bis zur Trockene mit Salzsäure eingedampft. Falls eine Probe der Analysesubstanz, mit Salpetersäure behandelt, in der Lösung keine Fällung mit Salzsäure gibt, werden direkt 2 g der Analysesubstanz mit Salzsäure (1:1) oder, falls darin keine vollkommene Lösung stattfindet, mit Königswasser erwärmt, vom

Unlöslichen (siehe 4.) abfiltriert und eventuell durch Eindampfen mit Salzsäure die Salpetersäure vollkommen vertrieben. Der fast trockene Rückstand wird mit 40 ccm 2n-Salzsäure versetzt, auf etwa 300 ccm mit Wasser verdünnt und die erhaltene, heiß gemachte Lösung mit Schwefelwasserstoff in einem Kolben gesättigt. Eine Probe der Lösung, filtriert und mit dem fünffachen Volumen an gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser versetzt, darf nach beendiger Fällung keinen weiteren Niederschlag geben.

**Niederschlag:**  $As_2S_3$ ,  $(As_2S_6)$ ,  $Sb_2S_3$ ,  $Sb_2S_5$ ,  $SnS$ ,  $SnS_2$ ,  $HgS$ ,  $PbS$ ,  $Bi_2S_3$ ,  $CuS$ ,  $CdS$ ,  $(S)$ .  
Wird mit gelbem Schwefelammonium gelinde erwärmt und filtriert.

**Rückstand:**  $HgS$ ,  $PbS$ ,  $Bi_2S_3$ ,  $CuS$ ,  $CdS$ , wird nach Tabelle IV weiter  
↓  
behandelt.

**Filtrat:**  $(NH_4)_3AsS_4$ ,  $(NH_4)_3SbS_4$ ,  $(NH_4)_2SnS_3$ . Nach dem Verdünnen mit Wasser werden durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure daraus die Sulfide:  $As_2S_5$ ,  $Sb_2S_5$  und  $SnS_2$  abgeschieden. Bei Gegenwart von Kupfer ist der sonst gelb bis orange gefärbte Niederschlag öfters braunrot gefärbt [ $CuS$ , das sich in  $(NH_4)_2S$  etwas löst].

a) Die abgedehnten Sulfide werden mit konzentrierter Salzsäure (1,18 = 36proz.) gekocht, die Flüssigkeit, nach dem Verdünnen mit etwas Wasser, filtriert.

**Rückstand:**  $As_2S_5$  und  $S$ , wird mit konzentrierter Salpetersäure, zuletzt unter öfterem Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure, zwecks Lösung eingedampft oder mit etwas konzentriertem Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd in der Wärme gelöst und das überschüssige  $H_2O_2$  gründlich verköcht. Die erhaltenen Lösungen werden stark ammoniakalisch mit *Magnesiämizatur* oder stark salzsauer mit *Zinnchlorürlösung* auf As geprüft. Geringe Mengen Arsen nach Liebig-Marsh in den von Oxydationsmitteln befreiten Lösungen nachgewiesen.

↓  
**Filtrat:**  $SbCl_3$ ,  $SnCl_4$ . Man versetzt auf einem *Platinblech* einige Tropfen der Lösung mit *Stanniohlkügeln*. Entsteht schwarzer, auf Platin haftender Fleck, der in Salzsäure unlöslich ist, dann *Sb* zugegen. In dem Hauptteil der Lösung fällt

Tabelle V.

man durch Zinkspäne Sb- und Sn-Metall aus, erwärmt das schwarze ausgeschiedene Metall mit wenig konzentrierter Salzsäure:

**Rückstand:** Sb, Lösen in Königswasser, nach Eindampfen in salzsaurer Lösung mit  $H_2S$  rotes  $Sb_2S_3$  fällen.

**Filtrat:**  $SnCl_2$ , mit einem Tropfen  $HgCl_2$  versetzen, weiße oder graue Fällung. ( $HgCl$  oder  $Hg$ ).

b) Die abgesehenen Sulfide werden mit Ammoncarbonatlösung erwärmt.

**Rückstand:**  $Sb_2S_3$ ,  $SnS_2$ ,  $S$ , in konzentrierter  $HCl$  gelöst und weiter wie unter a) behandelt.

**Filtrat:**  $(NH_4)_3AsS_4$  und  $(NH_4)_3AsO_4$ . Mit verdünnter Salzsäure angesäuert, das ausgefallene  $As_2S_5$  wie oben unter a) behandelt.

**Filtrat:** Enthält alle Metalle der Tabelle III.

### 3. Prüfung auf Säuren.

Wie Tabelle IV. Schwefelwasserstoff wird durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, eventuell unter Zusatz von metallischem Zinn, durch *Geruch* oder *Bleitpapier*, oder auch durch eine Schmelze mit Ätznatron in dem wässrigen Auszug derselben mit alkalischer *Bleilösung* nachgewiesen.

### 4. Untersuchung des Säure-Unlöslichen.

In Säuren oder Königswasser können ungelöst bleiben:  $AgCl$ , ( $HgCl$ ), ( $PbCl_2$ ),  $PbSO_4$ ,  $SnO_2$ , ( $Sb_2O_3$ ),  $Sb_2O_4$ , ( $Sb_2O_6$ ),  $BaSO_4$ ,  $SrSO_4$ ,  $CaSO_4$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ . Bei Gegenwart der beiden letztgenannten Oxide ist Rückstand grün, bzw. rotbraun, sonst weiß gefärbt. Aus demselben wird zunächst nach Tabelle IV. 4.  $AgCl$ ,  $HgCl$ ,  $PbCl_2$  und  $PbSO_4$  entfernt. Durch schwaches Erhitzen des verbleibenden Rückstandes mit Soda und Schwefel, Aufnehmen der Schmelze mit Wasser, erhält man:

**Rückstand:**  $BaSO_4$ ,  $SrSO_4$ ,  $CaSO_4$ ,  $BaCO_3$ ,  $SrCO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $FeS$ , mit verdünnter Salzsäure zu behandeln; dann werden Lösung und Rückstand nach Tabelle III weiter verarbeitet.

**Filtrat:**  $Na_2SnS_3$  und  $Na_3Sb_3S_4$  ( $AlOONa$ ), wird mit überschüssiger verdünnter Salzsäure versetzt:

**Rückstand:**  $SnS_2$  und  $Sb_2S_3$ , in konzentrierter Salzsäure gelöst und nach 2. dieser Tabelle weiter behandelt.

**Filtrat:**  $AlCl_3$ , durch Fällern mit *Ammoniac* nachgewiesen, als *Thénardsblau* identifiziert.

Tabelle VI.

## Allgemeiner Analysengang.

## A. Die Analysensubstanz ist eine Legierung.

**1. Vorprüfung** nur auf der Kohle ohne Soda; man beobachtet Schmelzen, Beschläge, Geruch nach C, I dieser Tabelle.  
**2. Die Legierung** wird in Form feinsten Bohrspänes mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,8) erwärmt.

a) Bei klarer Auflösung sind Zinn und Antimon in ihr nicht vorhanden. Die Lösung kann enthalten:  
 Nitrate von: Pb, Bi, Cu, Cd, Fe, Mn, Zn, Co, Ni, Al, (Mg), ferner  $H_3PO_4$ ,  $H_3AsO_4$ ,  $(H_2SO_4)$ . Sie wird nach C, 2 dieser Tabelle weiter behandelt.

b) Entsteht bei der Behandlung der Legierung mit Salpetersäure ein weißer oder nahezu weißer Niederschlag, so filtriert man die etwas verdünnte Flüssigkeit heiß.

**Rückstand:**  $SnO_2$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $Sb_2O_5$ ,  $P_2O_5$ ,  $(Bi_2O_3)$ ,  $CuO$ ,  $PbO$ . Nach dem Auswaschen mit 30 proz. Natronlauge und konzentrierter Natriumsulfidlösung behandelt:

**Rückstand:**  $Bi_2S_3$ ,  $CuS$ ,  $PbS$ , in Salpetersäure gelöst und zum ersten Filtrat gefügt.

**Filtrat:**  $Na_2SnS_3$ ,  $Na_3SbS_3$ ,  $Na_3SbS_4$ ,  $Na_3PO_4$ , wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert:

**Niederschlag:**  $SnS_2$ ,  $Sb_2S_3$ ,  $Sb_2S_5$  wird in konzentrierte Salzsäure gelöst und nach Tabelle V auf Sn und Sb geprüft.

**Filtrat:**  $NaH_2PO_4$ , wird nach dem Vertreiben der Salzsäure durch Eindampfen mit Salpetersäure mit *Ammoniummolybdat* oder *Magnesiainmischung* auf  $HgPO_4$  geprüft.

**Filtrat:** Pb, Bi, Cu, Cd, Fe, Mn, Zn, Co, Ni, Al, (Mg) als Nitrate,  $H_2AsO_4$ ,  $(H_3PO_4)$ ,  $H_2SO_4$  wird nach dieser Tabelle V, 2 weiter behandelt, nachdem die Lösung des Rückstandes:  $Bi_2S_3$ ,  $CuS$  und  $PbS$  in Salpetersäure damit vereinigt.

## B. Die Analysensubstanz ist ein Mineral.

Man pulverisiert dasselbe feinst (Beuteln), führe sämtliche Vorproben nach C, I dieser Tabelle aus und suche bereits daraus und aus dem Aussehen der Substanz Aufschluß darüber zu gewinnen, ob ein natürliches Sulfid, Carbonat, Fluorid, Silikat, Oxid usw. vorliegt. Falls das Mineral ganz oder teilweise durch Säure zersetzbar ist, wird man es feinst gepulvert mit konzentrierter Salpetersäure oder Königswasser kochen. Die Lösung wird nach C, II, der Rückstand nach C, III dieser Tabelle behandelt.

Durch Säuren nicht zersetzliche Silikate werden zur Bestimmung der Metalle, außer Alkalien, durch Schmelzen mit Natrium-Kaliumcarbonat, zur Bestimmung der Alkalien durch Abrauchen mit Flußsäure und konzentrierter Schwefelsäure im Platintiegel aufgeschlossen.

Hat die Vorprüfung Fluorid ergeben, so wird das feinstgepulverte Mineral im Platintiegel mit konzentrierter Schwefelsäure einige Zeit abgeraucht, so daß weiße Schwefelsäuredämpfe entweichen. Der von Flußsäure befreite Rückstand wird dann nach C, II dieser Tabelle weiter untersucht.

### C. Die Analysensubstanz ist ein beliebiges Gemisch anorganischer Stoffe.

#### I. Vorprüfung.

##### 1. Im Glühröhrchen.

- a) Destillation von *Wasser* (Kristallwasser, Feuchtigkeit).
- b) Entwicklung von Dämpfen:
  - $\alpha$ ) *farblos, geruchlos*: Sauerstoff aus Superoxyden, Chloraten, Edelmetalloxyden.
  - $\beta$ ) *farblos, riechend*:  $H_2S$  aus Sulfiden,  $SO_2$  aus Sulfiten,  $NH_3$  aus Ammonsalzen (Cyanverbindungen), As, Knoblauchgeruch, Cyan aus Cyanverbindungen.
  - $\gamma$ ) *braun*: Brom, Stickoxyde aus Nitriten oder Nitraten.
  - $\delta$ ) *violett*: Jod.
- c) Sublimatbildung:
  - $\alpha$ ) *weiß*: Sb-Oxyde,  $As_2O_3$ ,  $NH_4Cl$ ,  $(NH_4)_2CO_3$ , diese mit Natronlauge betupft, keine Farbveränderung; Mercurosalz: mit Natronlauge schwarz, Mercurisalz: mit Natronlauge gelbrot.
  - $\beta$ ) *gelb*:  $As_2S_3$ ;  $HgJ_2$ , beim Reiben rot werdend.
  - $\gamma$ ) *braungelb*: Schwefel, eventuell mit  $As_2S_3$ .
  - $\delta$ ) *rotgelb*:  $As_2S_3$  und S.
  - $\epsilon$ ) *grau*: Met. Hg und Cd, ersteres in feinen Tröpfchen.
  - $\xi$ ) *schwarz*: HgS, met. As, Sb und J (violette Dämpfe).
- d) Verkohlung: Organische Substanzen (Weinsäure, Citronensäure), dabei Geruch nach Caramel oder auch brenzlich riechend. (Cuprisalze werden beim Glühen unter Bildung von CuO dunkel.)

##### 2. Auf der Kohle.

Eine Probe der Substanz wird, mit der dreifachen Menge kalzinierter Soda gemischt, auf der Holzkohle mittels Lötrohr in der Reduktionsflamme geschmolzen.

- a) *Bauchbildung mit Knoblauchgeruch*:  $As_2O_3$ .
- b) *Beschlagbildung*:
  - $\alpha$ ) *weiß*:  $As_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $ZnO$  (heiß gelb).
  - $\beta$ ) *gelb*:  $PbO$ ,  $Bi_2O_3$ .
  - $\gamma$ ) *braun*:  $CdO$ .

(Fortsetzung von Tabelle VI.)

c) **Metallkornbildung:**

- α) weiß und duktil: Sn, Ag, Pb.  
 β) weiß und spröde: Bi, Sb.  
 γ) rot, Metallfitter: Cu.
- d) *Graue, ungeschmolzene Massen:* Fe, Mn, Co, Ni.
- e) *Weisse, ungeschmolzene Massen:* Mit ganz verdünnter Kobaltnitratlösung befeuchtet und gegläht:  
 α) Blaufärbung:  $Al_2O_3$ . (Blaufärbung mit Kobaltsolution zeigen auch viele Phosphate, Silikate und Arsenate).  
 β) Grünfärbung: Zn O.  
 γ) Rosafärbung: Mg O.
- f) *Verpuffen unter Glüherscheinung:* Chlorate, Bromate, Jodate, Nitrate.
- g) *Heparprobe:* Ein Teil der Schmelze auf metallisches Silber gebracht, brauner Fleck: Schwefelverbindungen.

3. **Flammenfärbung.**

Substanz wird am gut ausgeglühten Platindraht, mit Salzsäure befeuchtet, in die farblose Flamme gebracht. Färbung: rot: Li, Sr; gelbrot: Ca; gelb: Na; gelbgrün: Ba; grün: Cu, Tl,  $H_2BO_3$ ; bläulich (fahl): As, Sb, Pb, Hg; violett: K (bei Gegenwart von As, Sb, Pb und Hg kaum besonders zu erkennen).

4. **Färbung der Phosphorsalzperle.**

An der Öse eines Platindrahtes oder am Magnesiastäbchen wird etwas Phosphorsalz geschmolzen und an die warme Perle etwas der festen Substanz gebracht und erhitzt:

- a) im Oxydationsraum, Färbung: gelb: Fe, Ni; grün: Cu, Cr; blau: Co, (Cu); violett: Mn.  
 b) im Reduktionsraum, Färbung: rot (undurchsichtig): Cu; gelb: Fe; grün: Cr; blau: Co; grau: Ni, Zn, Cd, Ag, Pb, Bi, Sb.  
 c) im Oxydations- und Reduktionsraum wolke, weiße Trübung (Kieselskelett):  $SiO_2$  (ähnlich verhält sich  $SnO_2$ , so daß Probe nicht unbedingt zuverlässig).

5. **Vorprüfung auf Säuren.**

- a) Mit verdünnter Schwefelsäure wird eine Probe der festen Substanz in einem kleinen Reagensglas versetzt.  
*Gasentwicklung in der Kälte:*  $CO_2$  unter Aufschäumen (Trübung von Barytwasser),  $SO_2$  aus Sulfiten und Thiosulfaten,  $H_2S$  aus löslichen Sulfiden,  $H_2CN$  aus Cyaniden,  $NO_2$  aus Nitriten, sich langsam entwickelnd, hauptsächlich durch Geruch, letzteres auch an brauner Farbe erkennbar,  $H_2$  aus Metall und Säure, brennbar.  
 β) *Gasentwicklung beim Kochen:*  $H_2CN$  aus komplexen Cyaniden,  $H_2$  aus Metall und Säure,  $Cl_2$  aus Hypochloriten,  $C_2H_5COOH$ -Dämpfe aus Acetaten, alle durch Geruch,  $H_2$  nur durch Brennbarkeit erkennbar.

- b) Mit konzentrierter Schwefelsäure wird eine Probe der festen Substanz, nachdem dieselbe zuerst mit 3 ccm verdünnter Schwefelsäure bis zum Aufhören aller Gasentwicklung erwärmt wurde, versetzt.
- a) *Gasentwicklung* von:  $HCl$  und  $HBr$  aus Chloriden und Bromiden,  $NO_2$  (braun) aus Nitraten,  $SO_2$  aus Rhodaniden oder Reduktionsmitteln (organischen Substanzen) und Schwefelsäure,  $Br$  und  $J$  aus Bromiden und Jodiden,  $Cl_2$  aus Chloriden, falls Oxydationsmittel zugegen,  $CO$  (brennbar, falls  $HCl$ ,  $SO_2$  usw. Entwicklung nicht zu stark) aus Oxalaten, auch aus anderen organischen Verbindungen,  $H_2F$  aus Fluoriden, gleich öligem Tropfen in der Flüssigkeit aufsteigend,  $SiF_4$  aus Fluoriden und Glas, Wasser trübend, falls  $HCl$ ,  $SO_2$  usw. Entwicklung nicht zu stark.
- $\beta$ ) Es tritt Verkohlung ein: *Weinsäure*, *Citronensäure* oder andere organische Substanzen, dabei Caramelgeruch (Oxalsäure und Essigsäure ausgenommen).
- c) Prüfung auf Fluor. Falls die *Tetrafluoridprobe* nach dieser Tabelle 5b, a, kein eindeutiges Ergebnis liefert, muß mit einer Probe der ursprünglichen Substanz die *Ätzprobe* ausgeführt werden.
- d) Prüfung auf Cyanverbindungen. Eine Probe der ursprünglichen Substanz wird mit 10 proz. Natronlauge in einem Porzellanschälchen gekocht, filtriert und die Lösung mit einigen Tropfen Ferrosulfatlösung erwärmt, dann einige Tropfen Ferrichloridlösung zugefügt und mit Salzsäure angesäuert. Es entsteht *Bertinerverblau* bei Anwesenheit von Cyan- oder komplexen Cyanverbindungen, *Ferrirhodanid* bei Gegenwart von Rhodanverbindungen. Erkennung der verschiedenen Arten der Cyanverbindungen, siehe bei den Reaktionen derselben (S. 159).
- e) Prüfung auf durch Säure zersetzbare Silikate. Eine Probe der ursprünglichen, feinst gepulverten Substanz bleibt in einem Porzellanschälchen über Nacht mit konzentrierter Salzsäure stehen. Man beobachtet, ob sich gallertige Kieselsäure abscheidet, dampft alsdann zur Trockene ein, gibt zuerst einige Tropfen konzentrierter Salzsäure, dann Wasser zu, filtriert heiß und prüft den Rückstand in der *Phosphorsalzperle* und nach der *Tetrafluoridprobe* im Platintiegel auf Kieselsäure.
- f) Prüfung auf Ammoniumsalze. Eine Probe der ursprünglichen Substanz wird auf einem Uhrglas mit Natronlauge befeuchtet, ein zweites Uhrglas mit einem feuchten, roten Lackmuspapier darüber gedeckt, Blaufärbung:  $NH_3$  (Geruch). Bei Gegenwart von Cyanverbindungen müssen diese vor dieser Probe besetzt werden, da dieselben mit  $NaOH$  ebenfalls  $NH_3$  liefern, allerdings deutlich erst beim Kochen.

## II. Trennung der Kationen.

Hat die Vorprüfung die Anwesenheit von Cyan-, Fluor- und organischen Verbindungen (Oxalsäure und Essigsäure zählen hier nicht dazu) ergeben, so muß der auf Kationen zu untersuchende Teil der ursprünglichen Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Sandbad, gegebenenfalls bis zur vollständigen Oxydation gebildeter Kohle, erhitzt werden. Der Rückstand wird dann soviel als möglich in Lösung gebracht, Lösung und Unlösliches dann weiter für sich, wie unten beschrieben, behandelt.

Sind in der Substanz durch Säure zersetzte Silikate festgestellt, so wird der auf Kationen zu untersuchende Teil der ursprünglichen Substanz mit konzentrierter Salzsäure einige Male bis zur Trockene eingedampft,

## (Fortsetzung von Tabelle VI.)

1 Stunde auf etwa 130° erhitzt und die Substanz zuerst mit konzentrierter Salzsäure und dann mit heißem Wasser versetzt.

Enthält die Analysesubstanz weder Cyan-, Fluor- noch organische Verbindungen, noch durch Säure zersetzte Silikate, oder ist sie von denselben, wie vorstehend beschrieben, befreit, so wird versucht, sie in Wasser, Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser zu lösen. Man versuche die Lösungsmittel in der angegebenen Reihenfolge. Vom Ungerlösten (siehe diese Tabelle III) wird filtriert und das Filtrat, falls Salpetersäure oder Königswasser verwendet wurde, zweimal mit konzentrierter Salzsäure eingedampft. Die Lösung wird dann nach Tabelle V, 2 weiter behandelt.

## III. Untersuchung des Säure-Unlöslichen.

Dasselbe kann enthalten: AgCl, AgBr, AgJ, (HgCl), (PbCl<sub>2</sub>), PbSO<sub>4</sub>, SnO<sub>2</sub>, (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaSO<sub>4</sub>, SrSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, Silikate, (Schwefel, Kohle). Man kocht und wäscht mit heißem Wasser PbCl<sub>2</sub> aus, dasselbe ist in der Lösung mit K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nachweisbar.

**Rückstand:** Alles, außer PbCl<sub>2</sub>; wird durch Betupfen mit NH<sub>3</sub> auf HgCl geprüft; falls Schwarzfärbung, ganzer Rückstand mit Königswasser behandelt und gebildetes HgCl<sub>2</sub> mit heißem Wasser herausgelöst.

**Rückstand:** Alles, außer PbCl<sub>2</sub> und HgCl. Derselbe wird mit Cyankaliumlösung (1:10) digeriert. In Lösung geht: AgCl, AgBr, AgJ, daraus durch Salpetersäure wieder fällbar. Nach dem Behandeln der wieder ausgefallenen Halogenide mit Zn und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> können HCl, HBr und HJ in der Lösung nachgewiesen werden.

**Rückstand:** Alles, außer PbCl<sub>2</sub>, HgCl, AgCl, AgBr, AgJ. Er wird zuerst mit der vierfachen Menge Kalium-Natriumcarbonat in Porzellantiegel gut durchgeschmolzen, zu der erkaltenen Schmelze dann etwas festes Natriumsulfid gesetzt und nochmals gelinde über kleiner Bunsenflamme geschmolzen. Die Schmelze wird mit Wasser behandelt:

**Rückstand:** PbS, (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), FeS,  
BaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, Metalle der Silikate,  
ausgenommen die Alkalien.

Wird mit warmer Salpetersäure (1:1)  
behandelt:

**Rückstand:** Unauf- | **Lösung:** Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,  
geschlossenes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. | Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

**Lösung:** Na<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  
AlO(Na), Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, wird mit Salzsäure  
angesäuert, nach dem Eindampfen des Ganzen  
die ausgefallenen Sulfide in konzentrierter  
Salzsäure gelöst und nochmals zweimal mit  
konzentrierter Salzsäure zur Trockne ver-  
dampft. Der Rückstand wird mit konzen-  
trierter Salzsäure kurz erwärmt. mit Wasser



## Sachregister.

**Alkalien**, Nachweis in Silikaten 192.  
—, Reaktionen 49.  
**Alkalische Erden** 59.  
**Aluminium** 66.  
**Ammonium**, Reaktionen 52.  
**Ammoniummolybdat** 172.  
**Analyse**, allgemeiner Gang der 192.  
**Anionen** 42.  
**Antimon**, Reaktionen 110.  
**Antimonpentoxydverbindungen** 126.  
**Antimontrioxydverbindungen** 126.  
**Äquivalentgewicht**, Bestimmung des —s von Zink 20.  
**Arsen**, Reaktionen 110.  
**Arsenige Säure** 122.  
**Arsensäure** 122.  
**Atomgewicht**, Bestimmung des —s von Zink 20.  
**Auriverbindungen** 174.  
**Barium**, Reaktionen 59.  
—, Trennung von Calcium und Strontium 178.  
**Bergkristall** 134.  
**Beryllium** 166.  
**Blausäure** 140.  
**Blei**, Reaktionen 93, 106.  
**Borax** 136.  
**Boraxperle** 74.  
**Borsäure** 136.  
**Brom**, Nachweis neben Chlor und Jod 138, 140.  
—, — — Cyaniden 140.  
—, — — Rhodaniden 159.

**Brom**, Nachweis neben Ferro- und Ferricyan 159.  
**Bunsenbrenner** 8.

**Cadmium**, Reaktionen 93, 109.  
**Calcium**, Reaktionen 59.  
—, Trennung von Strontium und Barium 178.  
**Cäsium** 165.  
**Cer** 169.  
**Chilesalpeter** 32.  
**Chlor**, Nachweis neben Brom und Jod 138, 140.  
—, — — Cyaniden 140.  
—, — — Rhodaniden 159.  
—, — — Ferro- und Ferricyaniden 159.  
**Chlorsäure**, Reaktionen 151, 153.  
**Chlorwasserstoffsäure**, Reaktionen 54.  
**Chrom Eisenstein** 72.  
**Chromverbindungen**, Reaktionen 66.  
**Chromsäure**, Reaktionen 71.  
**Citronensäure** 161.  
**Cuprerverbindungen**, Reaktionen 93, 108.  
**Cuproverbindungen**, Reaktionen 93.  
**Cyanverbindungen**, Komplexe 156.  
**Cyanwasserstoffsäure** 140.  
—, Nachweis neben Ferri- und Ferricyanwasserstoffsäure, sowie Rhodan- und Halogenwasserstoffsäuren 159.

**Devardasche Legierung** 152.  
**Dissoziation**, elektrolytische 40.  
**Dissoziationsgrad** 43.  
**Dissoziationskonstante** 43.

- Eisen** 75, 81, 82.  
**Erden, seltene** 166.  
**Essigsäure** 160.  
**Essigsäureäthylester** 160.
- Feldspat** 134.  
**Ferricyanverbindungen** 156.  
**Ferriverbindungen** 82.  
**Ferrocyanverbindungen** 156.  
**Ferroverbindungen** 81.  
**Filtrieren** 12.  
**Flamme** 8.  
**Fluor** 180.  
**Fluoride, Aufschließung** 131.  
**Flußpat** 131.
- Gebläse** 11.  
**Glasgeräte** 1.  
**Gold** 174.  
**Goldgefäße** 6.
- Halogenwasserstoffsäuren, Nachweis neben Cyan-, Rhodan-, Ferri- und Ferrocyanwasserstoffsäure** 159.  
**Harnstoff** 151.  
**Heparreaktion** 143.  
**Hydrolyse** 45.  
**Hypochlorite** 152.
- Ionentheorie** 40.  
**Iridiumgefäße** 6.
- Jod, Nachweis neben Chlor, Brom, Cyan, Rhodan, Ferro- und Ferricyan** 159.  
**Jodsäure** 139.
- Kadmium (Cadmium)** 93.  
**Kaliglas** 1.  
**Kalium, Reaktionen** 50.  
**Kaliumpyrostibiat (Kaliumpyroantimonat)** 49.  
**Kaliumtartrat** 163.  
**Kaolin** 4.  
**Katalyse, bei Kontaktschwefelsäure** 28.  
 —, **Salpetersäure aus Ammoniak** 31.
- Kieselfluorwasserstoffsäure** 133.  
**Kieselsäure** 134.  
**Kieselskelett** 135.  
**Knallgold** 175.  
**Kobalt, Reaktionen** 75, 85.  
**Kohlendioxyd** 33.  
**Kohlensäure, Reaktionen** 64.  
**Kolloidale Hydroxyde** 47.  
**Kryolith** 132.  
**Kupfer** 93, 108.
- Legierungen, Analyse von** 192.  
**Leuchtgas, Zusammensetzung** 8.  
**Lithium, Reaktionen** 165.  
**Löslichkeitsprodukt** 44.
- Magnesium, Reaktionen** 65.  
**Mangan, Reaktionen** 75, 84.  
**Mangansäure** 85.  
**Marshsche Arsenprobe** 119.  
**Massenwirkungsgesetz** 38.  
**Mercuricyanid** 142.  
**Mercuriverbindungen, Reaktionen** 93, 105.  
**Mercuroverbindungen** 93, 105.  
**Metalle, Einteilung** 48.  
**Metazinnssäure** 118.  
**Methylenblau** 129.  
**Molybdän, Reaktionen** 172.
- Natrium, Reaktionen** 49.  
**Nesslers Reagens** 53.  
**Nickel, Reaktionen** 75, 86.  
**Nickelgefäße** 7.  
**Niederschlagsbildung** 43.  
**Nitrate** 56.  
**Nitrite** 149.
- Organische Substanzen** 195.  
**Oxalsäure** 91.
- Perchlorsäure** 154.  
**Permangansäure** 84.  
**Phosphorsalzperle** 73.  
**Phosphorsäure, Reaktionen** 88.  
**Platin, Reaktionen** 175.

- Platingefäße 4.  
 Platinchlorwasserstoffsäure 175.  
 Porzellengeräte 4.  
  
**Quarz** 134.  
 Quarzglas 3.  
 Quecksilber, Reaktionen 93, 105.  
 Quecksilbersulfid, Herstellung auf trockenem und nassem Wege 22.  
  
**Rhodianwasserstoffsäure**, Reaktionen 156.  
 —, Nachweis neben Halogenwasserstoff-, Cyanwasserstoff-, Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure 159.  
**Rinmanns Grün** 79.  
**Rubidium**, Reaktionen 165.  
  
**Salpetersäure**, Reaktionen 56.  
 —, Nachweis neben salpetriger Säure 151.  
**Salpetrige Säure**, Reaktionen 149.  
**Salzsäure**, Reaktionen 54.  
**Sauerstoff** 24.  
**Säuren**, Allgemeiner Weg zur Aufsuchung der 92.  
**Schwefeldioxyd** 144.  
**Schwefelsäure**, Reaktionen 55.  
**Schwefelwasserstoff**, Reaktionen 127.  
**Schweflige Säure**, Reaktionen 144.  
 — —, Nachweis neben Schwefelsäure, Thioschwefelsäure und Schwefelwasserstoff 148.  
**Silber**, Reaktionen 93, 104.  
 Silbergefäße 6.  
**Silikate**, Aufschließung 134.  
**Spritzflasche** 16.  
**Stannverbindungen**, Reaktionen 110, 126.  
**Stannoverbindungen**, Reaktionen 110, 126.  
**Stickstoff in Luft** 30.  
**Strontium**, Reaktionen 59.
- Sulfate** 55.  
**Sulfite** 144.  
**Superoxyde** 30.  
  
**Tetrafluoridprobe** 132, 135.  
**Thallium**, Reaktionen 170.  
**Thénards Blau** 69.  
**Thioschwefelsäure** 146.  
**Thiosulfate** 146.  
**Thorium** 167.  
**Titan** 166.  
**Ton** 4.  
**Trennung der Kationen voneinander** 195.  
**Trichter** 14.  
  
**Überchlorsäure**, Reaktionen 154.  
**Übermangansäure** 84.  
**Unterchlorige Säure**, Reaktionen 152.  
**Uran**, Reaktionen 168.  
**Uranylverbindungen** 168.  
  
**Vanadin**, Reaktionen 171.  
**Vanadinsäure** 171.  
**Vorprüfung** 193.  
  
**Wasserdampf** 34.  
**Wasserstoff** 17.  
**Wasserstoffsuperoxyd** 30.  
**Weinsäure**, Reaktionen 161.  
**Weinstein** 161.  
**Wismut**, Reaktionen 93, 107.  
**Wolfram**, Reaktionen 173.  
  
**Zink**, Bestimmung von Äquivalent- und Atomgewicht 20.  
 —, Reaktionen 75, 83.  
**Zinn**, Reaktionen 110, 126.  
**Zinnober** 23.  
**Zinnsäure** 118.  
**Zirkon** 167.  
**Zitronensäure** 161.

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig

---

*Soeben erschien:*

## **Lehrbuch der Anorganischen Chemie**

Von Dr. **Karl A. Hofmann**

o. Professor und Leiter des anorgan.-chemischen Laboratoriums der  
Techn. Hochschule Berlin. Geh. Reg.-Rat und auswärtiges Mitglied  
der Bayerischen Akademie der Wissenschaften zu München

**3. Auflage.** Mit 122 Abbild. u. sieben farbigen  
Spektraltafeln. XX, 744 Seiten. gr. 8°. 1920

Geheftet M. 36,—, gebunden M. 45,—

---

## **Kurzes Lehrbuch der Organischen Chemie**

Von Dr. **A. Bernthsen**

o. Professor an der Universität zu Heidelberg

Bearbeitet in Gemeinschaft mit Prof. Dr. **August Darapsky**

**14. Auflage.** XIX, 672 Seiten. 8°. 1919

Geheftet M. 18,—, gebunden M. 22,—\*)

---

## **Lehrbuch der Chemie**

Von

Prof. Dr. **Werner Mecklenburg**

Zugleich 12. Auflage von Roscoe-Schorlemmers Kurzem Lehrbuch der Chemie

Mit 100 Abbildungen und einer Spektral-  
tafel. XIX und 756 Seiten. gr. 8°. 1919

Geheftet M. 21,—, gebunden M. 25,—\*)

====\*) Die Preise erhöhen sich um den Teuerungszuschlag

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig

---

*Neu erschienen:*

**Emil Fischer**  
**Anleitung zur Darstellung**  
**Organischer Präparate**

9. Auflage, durchgesehen und erneut von

**Dr. Burkhardt Helferich**

Assistent am Chemischen Institut der Universität Berlin

Mit 18 Abbildungen. XVI, 102 Seiten. kl. 8<sup>o</sup>. 1920

Geheftet M. 4,—, kartoniert M. 5,60

---

**Tabelle der wichtigsten**  
**Organischen Verbindungen**

geordnet nach

**Schmelzpunkten**

Von **Dr. Richard Kempf**

Assistent am Königl. Materialprüfungsamt zu Berlin-Lichterfelde

XI, 247 Seiten. 8<sup>o</sup>. 1913

Gebunden M. 8,80\*)

---

**C. Remigius Fresenius**  
**Anleitung zur qualitativen**  
**chemischen Analyse**

Siebzehnte Auflage

In Gemeinschaft mit **H. Fresenius** und **E. Hintz** gänzlich neu bearbeitet

von **Th. Wilhelm Fresenius**

unter Mitwirkung von

**H. Weber**, **L. Grünhut**, **R. Fresenius** und **L. Fresenius**

Mit 56 Abbildungen und einer farbigen Tafel

XX, 868 Seiten. gr. 8<sup>o</sup>. 1919

Geheftet M. 33,60, gebunden M. 38,60\*)

---

\*) Die Preise erhöhen sich um den Teuerungszuschlag

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig

---

# Theorien der Organischen Chemie

Von

Dr. Ferdinand Henrich  
Professor an der Universität Erlangen

Vierte umgearbeitete Auflage. Etwa 35 Bogen

*Erscheint Ende des Sommers 1920*

---

*Neu erschienen:*

## Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der Anorganischen Chemie

Von

Prof. Dr. A. Werner-Zürich

4. durchgesehene Auflage. XX, 432 Seiten. gr. 8°. 1920

Geheftet M. 14,—, gebunden M. 18.—\*)

---

## Geschichte der Organischen Chemie von ältester Zeit bis zur Gegenwart

Von

Dr. Edv. Hjelt  
Professor, Vizekanzler der Universität Helsingfors

Mit 3 Figuren. XII, 556 Seiten. gr. 8°. 1916

Geheftet M. 14,—, gebunden M. 16.—\*)

---

\*) Die Preise erhöhen sich um den Teuerungszuschlag

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig

- Fahrion, Dr. W., Neuere Gerbmethoden und Gerbetheorien.** V, 144 S. 8<sup>o</sup> 1915. *№ 4,—*
- Fajans, Prof. Dr. K., Radioaktivität und die neueste Entwicklung der Lehre von den chemischen Elementen.** 2. durchges. und ergänzte Auflage. Mit 9 Abbildungen und 10 Tabellen. VIII, 115 S. gr. 8<sup>o</sup>. 1920. *№ 4,—*
- Girsewald, Dr. C. Freiherr von, Anorganische Peroxyde und Persalze.** 98 S. 8<sup>o</sup>. 1914. *№ 2,40.*
- Haussermann, Prof. Dr. C., Die Nitrocellulosen, ihre Bildungsweisen, Eigenschaften und Zusammensetzung.** 34 S. gr. 8<sup>o</sup>. 1914. *№ 1,60.*
- van 't Hoff, Prof. Dr. J. H., Die chemischen Grundlehren nach Menge, Maß und Zeit.** Mit 12 Abbildungen und einem Vorwort von Ernst Cohen. X, 91 S. gr. 8<sup>o</sup>. 1912. *№ 4,—, geb. № 5,—*
- — **Die Lagerung der Atome im Raume.** 3. umgearbeitete und vermehrte Auflage. Mit 24 Abbildungen. XV, 147 S. gr. 8<sup>o</sup>. 1908. *№ 4,50.*
- Jahrbuch der Chemie.** Herausgegeben von Richard Meyer, Braunschweig. gr. 8<sup>o</sup>. XXVIII. Jahrgang. (1918). Erscheint im August 1920.
- Literatur-Register der Organischen Chemie, geordnet nach M. M. Richters Formelsystem.** Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft, redigiert von R. Stelzner.
- Band I. Die Literatur der Jahre 1910 und 1911. Anschließend an die 3. Auflage von Richters Lexikon der Kohlenstoffverbindungen. XXXIX, 1286 S. Lex.-8<sup>o</sup>. 1913. *№ 84,—*
- Band II. Die Literatur der Jahre 1912 und 1913. XL, 1672 S. Lex.-8<sup>o</sup>. 1918/19. *№ 124,—*
- Marchlewski, Prof. Dr. L., Die Chemie der Chlorophylle und ihre Beziehung zur Chemie des Blutfarbstoffs.** Mit 6 Abbildungen und 7 Tafeln. X, 187 S. gr. 8<sup>o</sup>. 1909. *№ 10,—*
- Ostwald, Prof. Dr. W., Die Schule der Chemie.** Erste Einführung in die Chemie für jedermann. 4. Auflage. Mit 74 Abbildungen. XII, 450 S. gr. 8<sup>o</sup>. 1919. *Geb. № 6,80.*
- Sommerfeld, Prof. Dr. A., Atombau und Spektrallinien.** 2. Auflage erscheint Ende des Sommers 1920.
- Vageler, Dr. P., Die Bindung des atmosphärischen Stickstoffs in Natur und Technik.** Mit 16 Abbildungen im Text und auf 5 Tafeln. VIII, 132 S. 8<sup>o</sup>. 1908. *№ 4,50, geb. № 5,20.*
- Walden, Prof. Dr. P., Optische Umkehrerscheinungen (Waldensche Umkehrung).** Mit 6 Abb. V, 214 S. gr. 8<sup>o</sup>. 1919. *№ 10,—, geb. № 12,—*
- Weinberg, Prof. Dr. A. v., Kinetische Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen.** VIII, 107 S. gr. 8<sup>o</sup>. Mit 25 Abbildungen im Text. 1914. *№ 3,—, geb. № 4,—*

==== Die Preise erhöhen sich um den Teuerungszuschlag ====

FRIEDR. VIEWEG & SOHN  
Verlagsbuchhandlung  
Braunschweig

---

Verfasser und Verleger

beehren sich das beifolgende neue Buch zu  
überreichen und bitten zugleich, wenn es Beifall  
findet, beim Vortrag oder bei Übungen freund-  
lichst darauf hinweisen zu wollen.