

Anleitung zur Qualitatayiven Analyse

Dr. F .v Bruchhausen



E. Schmidt — J. Gadamer

Anleitung zur

Qualitativen Analyse

Zwölfte Auflage

bearbeitet von

Dr. F. v. Bruchhausen

o. ö. Professor der pharmazeutischen und angewandten Chemie
an der Universität Würzburg



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH
1938

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

ISBN 978-3-642-89218-9 ISBN 978-3-642-91074-6 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-642-91074-6

Copyright 1932 and 1938 by Springer-Verlag Berlin Heidelberg
Ursprünglich erschienen bei Julius Springer in Berlin 1938
Softcover reprint of the hardcover 12th edition 1938

Vorwort zur elften Auflage.

Auf Wunsch des Verlegers habe ich die Bearbeitung der elften Auflage der Anleitung zur qualitativen Analyse von E. Schmidt-J. Gadamer übernommen.

Eine radikale Änderung des Werkchens vorzunehmen, verbot mir die Pietät gegen meine beiden Lehrer Ernst Schmidt und Johannes Gadamer und auch der Gedanke, daß das Büchlein, wie die rasche Aufeinanderfolge der letzten Auflagen beweist, seinen Zweck erfüllt haben muß.

Die gewissenhafte Prüfung der in den letzten Jahren vorgeschlagenen Änderungen im systematischen Trennungsgange der Kationen ergab nicht die prinzipielle Notwendigkeit von den bewährten alten Verfahren abzugehen, doch sind auch hier zahlreiche kleine Änderungen vorgenommen worden, die sich im Unterricht als zweckmäßig erwiesen haben.

Beim Einzelnachweis von Säuren habe ich eine Anzahl von bisher nicht berücksichtigten Säuren, die durchaus nicht mehr zu den selteneren Stoffen gehören, neu aufgenommen. Hierbei war ich bedacht auf die vielfachen Störungen, wie sie gerade hier aufzutreten pflegen, weitgehend hinzuweisen, wie es auch in den früheren Auflagen geschehen ist. Die Beliebtheit des Werkchens dürfte zum Teil wenigstens darauf zurückzuführen sein.

In einem Punkte habe ich eine prinzipielle Änderung getroffen, die auf den Vorschlag von Fachgenossen zurückgeht und auch mir richtig erschien. Das Nebeneinander von Brutto- und Ionengleichungen ergab eine sinnverwirrende Fülle von Formeln. In der Neuauflage sind bald die Brutto-, bald die Ionenformeln benutzt worden, wie sie gerade für den betreffenden Fall am zweckmäßigsten erschienen. Den so gewonnenen Platz habe ich zu einer eingehenderen Besprechung der Gruppeneinteilung der Anionen benutzt, durch die die Brauchbarkeit der Tabelle erhöht sein wird.

Von seiten meiner Fachgenossen, der Herren Professoren Emde-Königsberg, Feist-Göttingen, Keller-Jena, Mannich-Berlin und Winterfeld-Freiburg, bin ich durch mancherlei Hinweise und Verbesserungsvorschläge unterstützt worden, wofür ich den genannten Herren auch an dieser Stelle herzlichst danke.

Zum größten Danke bin ich meinem Mitarbeiter, Herrn Dr. Bersch verpflichtet, der mich bei der Bearbeitung und Korrektur unermüdlich unterstützt hat.

Würzburg, Oktober 1932.

F. v. Bruchhausen.

Vorwort zur zwölften Auflage.

Von den Änderungen dieser Auflage gegenüber der elften sei nur eine hervorgehoben, die die dem Buche eigentümliche Phosphorsäure-Abtrennung mit Schwefelsäure und Alkohol betrifft. Bei dieser Methode, die sich im Unterricht sehr bewährt hat, machte sich die Löslichkeit des Zinksulfats in Alkohol störend bemerkbar. Aus diesem Grunde wurde das Zink durch Ammoniak von den alaubildenden Elementen und den Erdalkalien abgetrennt, was die Sicherheit dieses einfachen Ganges erhöhen wird.

Herrn Dr. Bersch kann ich wieder für seine Hilfe bei der Bearbeitung und Korrektur danken.

Würzburg, März 1938.

F. v. Bruchhausen.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung.

	Seite
1. Aufgabe der Analyse	1
2. Ionenlehre	2
3. Gesetz der chemischen Massenwirkung	7
4. Kolloide Lösungen	10

Erste Abteilung.

Reaktionen.

α) Reaktionen der wichtigeren Basen	12
A. Gruppe der Alkalimetalle	12
1. Kaliumverbindungen	12
2. Natriumverbindungen	13
3. Lithiumverbindungen	14
4. Ammoniumverbindungen	14
B. Gruppe der Erdalkalimetalle.	15
1. Calciumverbindungen	15
2. Strontiumverbindungen	16
3. Bariumverbindungen	17
C. Magnesiumverbindungen	17
D. Metalle der Ammoniumsulfidgruppe.	19
1. Aluminiumverbindungen	19
2. Chrom-3-(Chromi-, Chromoxyd-) Verbindungen	20
3. Kobaltsalze	21
4. Nickelverbindungen	23
5. Eisenverbindungen	24
α) Eisen-2- (Ferro-Eisenoxydul-) Verbindungen	25
β) Eisen-3- (Ferri-Eisenoxyd-) Verbindungen.	26
6. Zinkverbindungen	26
7. Manganverbindungen	28
E. Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe	29
1. Quecksilberverbindungen	29
α) Quecksilber-2-(Mercuri-,Quecksilberoxyd-)Verbindungen	29
β) Quecksilber-1-(Mercurio-,Quecksilberoxydul-)Verbin-	31
dungen	31
2. Silberverbindungen	31
3. Kupferverbindungen	32
4. Bleiverbindungen	34
5. Wismutverbindungen	35
6. Cadmiumverbindungen	36
7. Arsenverbindungen	37
8. Antimonverbindungen	37
9. Zinnverbindungen	38
α) Zinn-2-(Stanno-, Zinnoxydul-) Verbindungen	39
β) Zinn-4-(Stanni-, Zinnoxyd-) Verbindungen	39
10. Platinverbindungen	40
11. Goldverbindungen	41

	Seite
β) Reaktionen der wichtigeren Säuren	42
1. Schwefelsäure, Sulfate	42
2. Unterschweflige Säure, Thiosulfate	42
3. Schweflige Säure, Sulfite	43
4. Überschwefelsäure, Persulfate	43
5. Schwefelwasserstoff, Sulfide	44
6. Salpetersäure, Nitrate	45
7. Salpetrige Säure, Nitrite	46
8. Phosphorsäure, Phosphate	46
9. Arsenige Säure, Arsenite	48
10. Arsensäure, Arsenate	49
11. Borsäure, Borate	50
12. Kohlensäure, Karbonate	51
13. Kieselsäure, Silikate	51
14. Chlorwasserstoff, Chloride	53
15. Unterchlorige Säure, Hypochlorite	53
16. Chlorsäure, Chlorate	54
17. Überchlorsäure, Perchlorate	54
18. Bromwasserstoff, Bromide	55
19. Bromsäure, Bromate	55
20. Jodwasserstoff, Jodide	56
21. Jodsäure, Jodate	57
22. Fluorwasserstoff, Fluoride	57
23. Cyanwasserstoff, Cyanide	58
24. Ferrocyanwasserstoff, Ferrocyanide	59
25. Ferricyanwasserstoff, Ferricyanide	59
26. Rhodanwasserstoff, Rhodanide	60
27. Chromsäure, Chromate	60
28. Ameisensäure, Formiate	61
29. Essigsäure, Acetate	62
30. Oxalsäure, Oxalate	62
31. Weinsäure, Tartrate	63

Zweite Abteilung.

Methode der qualitativen Untersuchung von Substanzen.

Vorprüfung	66
1. Prüfung im Glühröhrchen	66
2. Prüfung auf der Kohle (Kohlesodastäbchen)	67
3. Prüfung in der Phosphorsalzperle	69
4. Färbung der Flamme	71
5. Verhalten beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure	71
6. Prüfung auf Fluor.	72
7. Prüfung auf Kieselsäure	73
8. Prüfung auf Cyanverbindungen	73

Eigentliche Analyse.

I. Auflösung oder Aufschließung der Substanz	75
1. Oxyde, Salze usw.	75
2. Metalle, Legierungen, Metallsulfide, Kiese, Blenden	77
3. Fluormetalle	77
4. Cyanide, Rhodanide	77
5. Ferrocyanide, Ferricyanide.	78
6. Silikate.	79
7. Chromoxyd, Chromeisenstein, Eisenoxyd, Aluminiumoxyd	80

	Seite
8. Unlösliche Sulfate	81
9. Zinnoxid (Zinnstein), Antimonoxyde	81
II. Untersuchung der nach I. erhaltenen Lösungen	82
Übersicht des Verhaltens der Basen gegen die Gruppenreagenzien	83
Gruppe A. Salzsäure-Niederschlag	85
Gruppe B a. Schwefelwasserstoff-Niederschlag. Tab. I	
Gruppe B b. in Ammoniumsulfid löslicher Teil Tab. II	
Gruppe C. Ammoniumsulfid-Niederschlag	Tab. III
Gruppe C. Bei Anwesenheit von Phosphaten und Oxalaten	Tab. IV u. V
Gruppe D. Ammonkarbonat-Niederschlag	Tab. VI
Gruppe E.	Tab. VI
III. Untersuchung des in Säuren Unlöslichen	Tab. VII
IV. Untersuchung der Säuren	87
Darstellung des Sodauszuges	87
Vorprüfung auf Säuren (Anionen).	88
Gruppeneinteilung der Säuren (Anionen).	Tab. VIII
Einzelprüfung auf Säuren	89
Ermittlung der in dem Untersuchungsobjekte vorliegenden Verbindungsformen	97

Anhang:

I. Reaktionen einiger seltener Elemente.	99
1. Vanadin	99
2. Titan	99
3. Zirkonium	100
4. Thorium	100
5. Cäsium und Rubidium	101
6. Thallium	101
7. Beryllium	101
8. Cer	102
9. Molybdän	103
10. Wolfram	103
11. Uran	104
12. Palladium	104
13. Selen	104
14. Tellur	105
II. Reaktionen einiger organischer Säuren	105
1. Bernsteinsäure, Succinate	105
2. Milchsäure, Laktate	106
3. Äpfelsäure, Malate	106
4. Zitronensäure, Citrate	106
5. Benzoësäure, Benzoate	107
6. Salicylsäure, Salicylate	107
Nachweis von Oxalsäure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Zitronensäure nebeneinander	108
III. Grundzüge der Analyse von Substanzen, Mineralien usw.	107
Gruppe A. Salzsäure-Niederschlag	109
Gruppe B. Schwefelwasserstoff-Niederschlag.	110
Gruppe C. Ammoniumsulfid-Niederschlag.	111
Gruppe D und E	112
Unlöslicher Rückstand	113
Sachverzeichnis	114

Einleitung.

1. Aufgabe der Analyse.

Die Aufgabe der Analyse ist es, in einer Substanz die chemischen Bestandteile zu erkennen und zu trennen. Zur Erkennung dienen die spezifischen Eigenschaften der Körper, wie Kristallgestalt, Farbe, Glanz, Dichte usw.; zur Trennung benutzt man in erster Reihe die Möglichkeit, Stoffe in verschiedenen Aggregatzuständen voneinander abzusondern: feste Stoffe von Flüssigkeiten durch Filtration, leicht flüchtige Stoffe von nicht flüchtigen durch Erwärmen usw. Doch können unter Umständen auch andere Wirkungen zur Trennung herangezogen werden; z. B. ist magnetisches Eisen von unmagnetischem Schwefel durch einen Magneten zu scheiden. In den meisten Fällen wird das Untersuchungsmaterial seine Bestandteile nicht von vornherein in erkennbaren und trennbaren Zuständen enthalten, sondern gewöhnlich ist es nötig, durch chemische Maßnahmen die Bestandteile erst in erkennbare und trennbare Formen überzuführen. Diese chemischen Maßnahmen sind die chemischen Reaktionen, und die Zusätze, die man benutzt, um aus dem Untersuchungsmaterial charakteristische Stoffe darzustellen, heißen Reagenzien.

Erfolgen die Reaktionen ohne Auflösung des Untersuchungsgegenstandes, so spricht man von den Proben auf trockenem Wege. Hierher gehören die Prüfung durch Erhitzen im Glühröhrchen, die Flammenfärbungen, die Untersuchung auf der Kohle vor dem Lötrohr, die Herstellung von Borax- und Phosphorsalzperlen. Wird dagegen das Untersuchungsmaterial aufgelöst, so haben wir es mit der Analyse auf nassem Wege zu tun. Zur Ausführung einer vollständigen systematischen Erforschung der Zusammensetzung ist dieser letztere Gang immer erforderlich.

Die Fragestellung der chemischen Analyse ist eine doppelte. Handelt es sich nur um die Aufzählung der Einzelbestandteile, so ist die Aufgabe rein qualitativ (qualitative Analyse); soll aber auch die Menge der Einzelbestandteile angegeben werden, so kommen wir zur quantitativen Analyse.

2. Ionenlehre.

Die bei der Analyse auf nassem Wege hauptsächlich in Betracht kommenden Verbindungen, die Salze, Säuren und Basen, verhalten sich in Lösung (besonders in wäßriger) derart, als wenn sie aus verschiedenen, voneinander wesentlich unabhängigen Teilen bestünden. So geben z. B. alle Zinksalzlösungen, gleichgültig welches ihre anderen Bestandteile sind, eine Reihe identischer Reaktionen, die dem Zink eigentümlich sind; ebenso zeigen alle Sulfate eine Zahl von anderen Reaktionen, die lediglich dem Sulfatbestandteil angehören. Diese unabhängigen Bestandteile nennt man Ionen, und ihre selbständige Existenz läßt sich durch Messung des Molekelgewichtes der gelösten Stoffe (hauptsächlich durch die auf der Lehre vom osmotischen Druck theoretisch fußenden Methoden der Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung) bestätigen. Überall, wo Ionen auftreten, ist auch elektrolytisches Leitvermögen vorhanden, indem beim Durchgange eines elektrischen Stromes durch die Lösung die Ionen sich zu den Elektroden bewegen. Daraus ist zu schließen, daß die Elektrizität mit Hilfe der Ionen transportiert wird, daß also die Ionen Träger elektrischer Ladungen sind. Die Spaltung einer Verbindung in Ionen wird als elektrolytische Dissoziation (oder Ionisation) bezeichnet, und die spaltbaren Verbindungen heißen Elektrolyte (im Gegensatz zu den nicht spaltbaren „Nichtelektrolyten“, wie in den indifferenten organischen Verbindungen).

Taucht man in die Lösung eines Salzes, z. B. des Kupferchlorids, die Kupfer- und Chlorionen enthält, zwei mit den Polen einer elektrischen Stromquelle verbundene, also entgegengesetzt elektrisch geladene Metallplatten, so wandern die Kupferionen an die negative Metallplatte (Kathode) und die Chlorionen an die positive (Anode). Da sich entgegengesetzte Elektrizitäten anziehen, müssen also die Kupferionen positiv (Kationen) und die Chlorionen negativ (Anionen) geladen sein. An den Metallplatten geben die Ionen diesen ihre Ladungen ab und erscheinen nunmehr im elektrisch neutralen Zustande des Kupfermetalls und des Chlorgases. In entsprechender Weise läßt sich in sämtlichen Elektrolytlösungen gleichzeitig die Gegenwart von positiven und negativen Ionen feststellen; niemals treten in ihnen nur gleichartig geladene Ionen auf. Positive Ionenladungen werden durch ' , negative durch ' angedeutet.

Trotz des Vorhandenseins der elektrisch geladenen Ionen verhalten sich alle Elektrolytlösungen nach außen elektrisch indifferent, was nur möglich ist, wenn sich in jeder Lösung gleich viel positive und negative Ladungen befinden (Elektroneutralität).

In einer Kochsalzlösung, wo die Kochsalzmolekeln in Natrium- und Chlorionen zerfallen:



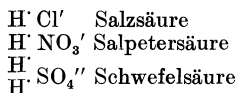
trägt demnach das Natriumion genau so viel positive Elektrizität als das Chlorion negative. Die negative Ladung des Chlorions ist experimentell bestimmbar und heißt ein Elektron. In einer Lösung von Bariumchlorid liegen aber die Bedingungen insofern anders, als bei der elektrolytischen Dissoziation aus einer Salzmolekel ein Bariumion und gleichzeitig zwei Chlorionen entstehen. Da letztere zwei Elektronen repräsentieren, kann der elektrische Ausgleich bei der Bariumchloridlösung nur dann stattfinden, wenn jedes Bariumion doppelt so stark positiv geladen ist als das Chlorion negativ. Die Spaltung des Bariumchlorids in Ionen ist daher zu schreiben:



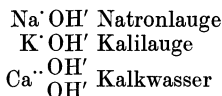
Daß die kleinste chemisch reagierende Menge Barium in ihrer Fähigkeit Chloratome zu binden die doppelte Wirkung ausübt wie die kleinste chemisch reagierende Menge Natrium, ist aus der Valenzlehre seit langem bekannt, wo das Natrium als einwertiges und das Barium als zweiwertiges Element charakterisiert werden. Genau so wie die Wertigkeiten verhalten sich auch die Zahlen der Ionenladungen, und diese Erscheinung findet sich bei allen entsprechenden Fällen wieder. Die Zahl der Wertigkeiten eines Elementes und die Zahl seiner Ladungen im Ionenzustande sind identisch.

Die Unterschiede der elektrischen Leitfähigkeit und die Resultate der Molekelgewichtsbestimmungen in wäßrigen Elektrolytlösungen führen zu dem Schlusse, daß die Elektrolyte nicht vollständig, sondern nur teilweise in Ionen gespalten sind. Als Maßstab der Ionisation dient der Dissoziationsgrad, der das Verhältnis der Konzentration der zerfallenen Molekeln zur Gesamtkonzentration angibt. Der Dissoziationsgrad ist bei ein und derselben Verbindung etwas abhängig von der Temperatur und steigt immer, wenn auch langsam, mit der Verdünnung. Dagegen bedingt die Verschiedenheit der Stoffe häufig sehr große Differenzen im Dissoziationsgrade. Starke Elektrolyte haben eine große Neigung zur Ionenbildung und sind deshalb auch in konzentrierten Lösungen zum großen Teile ionisiert, während schwache Elektrolyte erst durch große Verdünnung zu erheblicheren Bruchteilen in Ionen zerfallen.

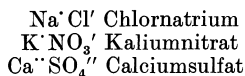
Nach der Dissoziationstheorie ergeben sich für die Basen, Säuren und Salze folgende einfache Definitionen. Werden die Formeln einiger Säuren in ihren Ionen untereinander geschrieben:



so sieht man sofort, daß allen diesen Verbindungen gemeinsam das Wasserstoffion ist, und das rechtfertigt die Auffassung, daß die gemeinsamen sauren Eigenschaften dem Wasserstoffion angehören. Also sind Säuren Wasserstoffverbindungen, welche Wasserstoffionen abzuspalten vermögen. Bei den Basen sind die Formeln in Ionenform:

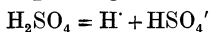


Hier erscheint in allen Verbindungen das Hydroxylion, und so kommt man zu der Definition: Basen sind Verbindungen, welche Hydroxylionen abspalten. Betrachtet man die negativen Ionen aus der ersten Tabelle und die positiven aus der zweiten zusammen, so führen diese zu den Salzen:

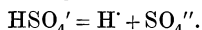


Salze sind demnach ionenbildende Verbindungen, die aber weder Wasserstoff- noch Hydroxylionen liefern. Diese Darlegung von den Säuren und Basen erklärt auch sofort, was man unter starken Säuren und Basen zu verstehen hat. Stark sind Säuren (oder Basen), welche in der Volumeinheit viel Wasserstoff- (oder Hydroxyl-)ionen enthalten; schwache Säuren oder Basen enthalten dagegen die charakteristischen Ionen nur in kleiner Menge.

Nach der Zahl der Wasserstoffionen, welche eine Säure je Molekel zu bilden vermag, wird ihre Basizität berechnet. Die Chlorwasserstoffsäure HCl ist einbasisch, weil sie ihrer Formel gemäß nicht mehr als ein Wasserstoffion je Molekel abspalten kann; aus demselben Grunde ist die Schwefelsäure H₂SO₄ zweibasisch und die Phosphorsäure H₃PO₄ dreibasisch. Die Dissoziation einer mehrbasischen Säure erfolgt stufenweise, so daß z. B. bei der Schwefelsäure zuerst die Spaltung verläuft

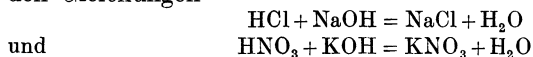


und bei weiterer Verdünnung dann

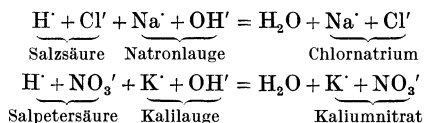


In entsprechender Art werden die Basen nach der Zahl der je Molekel abdissoziierbaren Hydroxylionen als ein-, zwei- und mehrsäurig bezeichnet.

Werden wäßrige Lösungen starker Säuren und Basen in äquivalenten Mengen zusammengebracht, so heben sie ihre Wirkungen gegenseitig auf und bilden eine neutrale Lösung (Neutralisation). Wie alle chemischen Reaktionen ist auch der Neutralisationsvorgang mit einer Wärmetönung verbunden, und zwar liefern alle starken Säuren und Basen die gleiche Neutralisationswärme. Diese Erscheinung ist bei der Formulierung nach den Molekelzusammensetzungen unverständlich. Denn da z. B. nach den Gleichungen



aus verschiedenen Stoffen verschiedene Salze gebildet würden, so müßten diesen verschiedenen Reaktionen auch verschiedene Wärmemengen entsprechen. Dagegen folgt das Gesetz von der Gleichheit der Neutralisationswärme ohne weiteres, wenn man die Ionenformeln benutzt:



In beiden Fällen entsteht aus dem H'-Ion der Säure und dem OH'-Ion der Base undissoziiertes Wasser, während das Anion der Säure und das Kation der Base genau ebenso selbständig in der Salzlösung vorhanden sind, wie sie es vorher in den Säuren- und Basenlösungen waren. Der chemische Vorgang in beiden Fällen ist

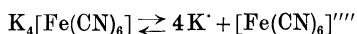


ganz unabhängig von den anderen Ionen in der Lösung, und es ist selbstverständlich, daß die gleiche Reaktion auch immer die gleiche Wärmetönung ergibt.

In den Lösungen der Elektrolyte sind die Ionen die reaktionsfähigen Bestandteile. Daher reagieren z. B. alle Chloride in bezug auf ihren Chlorgehalt gleichartig, ergeben also sämtlich die bekannte Fällung mit Silbernitratlösung. Dagegen liefert das Chlor im Chloroform diese Reaktion nicht, denn Chloroform ist kein Elektrolyt, sondern eine indifferente organische Verbindung, in der keine Chlorionen sind. Ebenso wenig tritt in einer Lösung von chlorsaurem Kalium KClO_3 die Silberreaktion der Chlorionen auf. Läßt man nämlich durch diese Lösung den elektrischen Strom gehen, so kann man feststellen, daß an die negative Elektrode Kaliumionen wandern, während gleichzeitig zur positiven Elektrode sich das Chlor und der Sauerstoff zusammen als negative ClO_3' -Ionen bewegen. Da keine Chlorionen zugegen

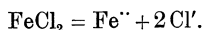
sind, darf auch die für sie charakteristische Reaktion nicht erscheinen.

Es ist also stets nötig, die Art der Ionen zu kennen, welche in einer Lösung vorkommen, und die genaue Kenntnis hiervon gibt die Erklärung für die anomalen Reaktionen, wo in bestimmten Verbindungen eines Elementes die für dieses typischen Reaktionen ausbleiben. Das gelbe und das rote Blutlaugensalz (Kaliumferrocyanid und Kaliumferricyanid) enthalten Eisen, lassen dasselbe aber durch keinen der üblichen Eisennachweise erkennen. Der Grund ist wieder beim Stromdurchgange aufzufinden, indem sich zeigt, daß das Eisen mit dem Cyan zusammen neue selbständige Ionen gebildet hat, die natürlich auch ein besonderes analytisches Verhalten aufweisen. Man nennt solche Ionen komplexe Ionen. Das komplexe Salz Kaliumferrocyanid dissoziiert in Lösung nach der Gleichung



doch zerfällt das komplexe Ion $[Fe(CN)_6]^{4-}$ zu einem gewissen wenn auch minimalen Betrage weiter in Fe^{2+} und $6CN^-$. Die Fe^{2+} -Ionen sind allerdings nur in so geringer Menge vorhanden, daß sie mit den Fe^{2+} -Reagenzien nicht nachgewiesen werden können. Es gibt aber Komplexsalze, die neben den Komplexionen soviel der ursprünglichen Ionen in Lösung senden, daß die einzelnen Bestandteile analytisch nachweisbar sind. Dies ist z. B. der Fall bei dem auf S. 36 erwähnten Komplexsalz $K_2[Cd(CN)_4]$, bei dem neben dem Komplexion $[Cd(CN)_4]^{2-}$ soviel Cd^{2+} -Ionen vorhanden sind, daß durch Schwefelwasserstoff das Cadmium ausgefällt werden kann. Je nach dem Grade der Spaltung des Komplexions in die einzelnen Ionen spricht man von stark komplexen (wenig in die Ursprungionen zerfallenen) oder schwach komplexen (weitgehend in die Ursprungionen zerfallenen) Ionen.

Ebenso ist klar, daß die verschiedenen Wertigkeitsstufen eines Elementes verschiedene Reaktionen geben. In den Verbindungen des zweiwertigen Eisens, wie dem Ferrochlorid $FeCl_2$, entstehen zweiwertige Eisenionen:

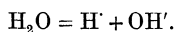


Verbindungen mit dreiwertigem Eisen, z. B. das Ferrichlorid $FeCl_3$, zerfallen dagegen nach der Gleichung



Da sich trotz der gleichen stofflichen Grundlage in den Ionen Fe^{2+} und Fe^{3+} infolge der wechselnden elektrischen Ladung ganz andere Energiemengen befinden, so ist auch ihr chemischer Charakter verschieden.

Bisher ist vom Wasser nur als Lösungsmittel, aber nicht als Ionenbildner die Rede gewesen. Im Gegenteil, an der einzigen Stelle, wo das Wasser als Reaktionsprodukt erwähnt wurde, dem Neutralisationsvorgange, ist es ausdrücklich als „undissoziierte“ Verbindung gekennzeichnet worden. Diese Angabe bedarf aber insofern einer Einschränkung, als bei ganz feinen Messungen auch im Wasser, freilich in sehr geringem Maße, Ionen nachweisbar werden, und zwar nach der Dissoziationsformel



Man könnte hiergegen einwenden, daß danach das Wasser gleichzeitig Säure und Base sein müßte, während es bekanntlich doch auf die gewöhnlichen Erkennungsmittel dieser Stoffe wie Lackmuspapier neutral reagiert. Dabei wäre aber übersehen, daß stets gleiche Anzahlen von H' - und OH' -Ionen entstehen, die sich in ihrer äußeren Wirkung natürlich aufheben.

Trotz ihrer geringen Menge werden die Ionen des Wassers bei gewissen Reaktionen wichtig. Das kohlen saure Natrium Na_2CO_3 zerfällt bei seiner Ionenspaltung in $2\text{Na}'$ und CO_3'' . Die Kohlensäure ist eine ganz schwache Säure, d. h. eine solche, die nur ganz wenig H' -Ionen neben CO_3'' -Ionen enthalten kann. Treffen nun die CO_3'' -Ionen aus dem Natriumkarbonat mit den H' -Ionen des Wassers bei der Auflösung des Salzes zusammen, so entsteht gerade wegen der großen Schwäche der Kohlensäure zum größten Teil undissoziierte H_2CO_3 , und die den nunmehr gebundenen H' -Ionen des Wassers entsprechenden OH' -Ionen bleiben unkomponiert übrig; die Natriumkarbonatlösung reagiert daher alkalisch (Hydrolyse oder hydrolytische Spaltung). Dasselbe findet sich nicht nur bei Salzen anderer schwacher Säuren wieder, sondern entsprechend bei den Salzen, die sich von ganz schwachen Basen ableiten und deren Lösungen sauer reagieren, z. B. Kupfer- und Ferrisalzlösungen. Sehr auffällig ist die Hydrolyse der Wismutsalze, weil hier das Hydrolysenprodukt schwer löslich ist, so daß die Wismutsalze sich nicht in Wasser auflösen und sogar aus ihren Lösungen in Säuren durch viel Wasser gefällt werden.

3. Gesetz der chemischen Massenwirkung.

Wenn Stoffe miteinander reagieren, so verläuft die Reaktion niemals vollständig, sondern es bleibt stets eine bestimmte, wenn auch häufig sehr kleine Menge der Ausgangsmaterialien übrig. Das rührt daher, daß nicht nur die anfänglich zusammengebrachten Stoffe ein Reaktionsbestreben haben, sondern ebenso die gebildeten Produkte, und die Reaktion bleibt bei dem Punkte stehen, wo diese beiden entgegengesetzten Tendenzen einander gerade

gleich sind (Chemisches Gleichgewicht). Jede Reaktion kann also nach beiden Richtungen der Umsetzungsgleichung verlaufen, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist, und um diese „Umkehrbarkeit oder Reversibilität“ der Vorgänge auszudrücken, ersetzt man die Gleichheitszeichen der gewöhnlichen Reaktionsgleichungen durch zwei entgegengesetzte (auch halbe) Pfeilstriche, z. B.:



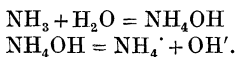
Die Größe der Reaktionstendenz jedes Stoffes entspricht (ist proportional) seiner Konzentration (Gesetz der chemischen Massenwirkung), und wenn daher zwei Stoffe A und A₁ unter Bildung des Stoffes R miteinander reagieren, so muß (wenn die Konzentration mit den entsprechenden kleinen Buchstaben bezeichnet werden) die Beziehung gelten

$$a \cdot a_1 = K \cdot r$$

wo K ein für jede Reaktion bestimmter Faktor (Gleichgewichtskonstante) ist, der das Verhältnis der beiden entgegenwirkenden Reaktionstendenzen ausdrückt.

Treffen in einer Lösung zwei Ionen zusammen, deren Verbindung wenig dissoziiert ist, so bildet sich diese, indem ein großer Teil der Ionen dazu verbraucht wird. Hat die Verbindung charakteristische Eigenschaften, z. B. eine intensive Farbe, oder ist sie schwer löslich, so kann sie zur Erkennung der Ionen bei der Analyse dienen (Farbreaktionen, Fällungsreaktionen). Auf alle diese Ionenreaktionen ist die Gleichung des chemischen Gleichgewichtes anwendbar, und ihre Bedeutung soll an einigen Beispielen gezeigt werden.

Bei den Reaktionen des Magnesiums ist es wichtig, daß die Magnesiumionen durch Ammoniak als Hydroxyd ausfallen, daß diese Abscheidung aber ausbleibt, wenn die Lösung Ammoniumsalze enthält. Die Fällung des Magnesiums als Hydroxyd wird durch die Hydroxylionen der Ammoniaklösung bewirkt, da das Ammoniak in Wasser Ammoniumhydroxyd bildet, das dann entsprechend seiner Basizität zum Teil in Ammonium- und Hydroxylionen dissoziiert:



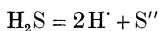
Zwischen den Ionen des Ammoniumhydroxyds und den undissoziierten Molekeln besteht ein chemisches Gleichgewicht, das — wenn wir die Konzentrationen durch in eckige Klammern eingeschlossene chemische Symbole bezeichnen — lautet:

$$[\text{NH}_4'] [\text{OH}'] = K [\text{NH}_4\text{OH}].$$

Die im Gleichgewicht vorhandene OH'-Ionenmenge ist groß genug, um das Magnesium zu fällen. Befindet sich nun gleichzeitig ein

Ammoniumsalz in der Lösung, das seinerseits auch NH_4' -Ionen liefert, so wird die Konzentration der NH_4' -Ionen vermehrt. Wird aber in der eben geschriebenen Gleichgewichtsgleichung die NH_4' -Ionenmenge größer, so muß zur Aufrechterhaltung der Gleichung die OH' -Ionenkonzentration geringer werden. Durch die Gegenwart des Ammoniumsalzes sinkt also die Menge der Hydroxylionen, welche die Fällung des Magnesiums bewirken, und bei einer genügenden Ammoniumsalzmenge wird diese Verminderung so stark, daß die übrigbleibenden Hydroxylionen zur Reaktion nicht mehr ausreichen. Allgemein läßt sich sagen, daß schwache Basen, wie das Ammoniak, bei Anwesenheit eines Salzes mit gleichem Kation schwächer basisch wirken als in rein wäßriger Lösung, und aus dem gleichen Grunde zeigen schwache Säuren, wie Essigsäure, in geringerem Maße saure Eigenschaften, wenn ihre Lösung ein Salz mit gleichem Anion enthält.

Eine analoge Anwendung macht man in der Analyse bei der Unterscheidung der Metalle in eine Schwefelwasserstoff- und eine Ammoniumsulfidgruppe, wobei man zu der ersteren Gruppe diejenigen Metalle rechnet, welche bereits durch ganz kleine Schwefelionenkonzentrationen vollständig gefällt werden, während die Glieder der zweiten Gruppe nur mit größeren Schwefelionenkonzentrationen Niederschläge ergeben. Die zur Trennung geeignete Schwefelionenkonzentration ist in einer angesäuerten Schwefelwasserstofflösung vorhanden. Der Schwefelwasserstoff dissoziiert in Wasser nach der Gleichung



bis zu einem Gleichgewicht; die diesem entsprechende Schwefelionenkonzentration ist aber zu groß, als daß sie nur die Metalle der ersten Gruppe als Sulfide niederschlagen würde. Wird aber Säure (d. h. Lösung von H' -Ionen) hinzugegeben, so ruft die Vermehrung der H' -Ionen eine Verminderung der Schwefelionenkonzentration hervor, und die so abgestufte S'' -Ionenmenge ist für die Sonderung der beiden Gruppen gerade geeignet.

Der Rückgang der Dissoziation bei Gegenwart eines gleichionigen Stoffes erklärt es, daß die Löslichkeit eines Elektrolyten in Wasser größer ist als in der wäßrigen Lösung eines gleichionigen Partners. Die Löslichkeit eines Elektrolyten setzt sich zusammen aus der Menge der Ionen und der undissoziierten Molekeln, und da die Anwesenheit eines gleichen Ions eine Verminderung der Ionen des zu lösenden Elektrolyten hervorruft, ist notwendigerweise eine Herabsetzung der gesamten Löslichkeit die entsprechende Folge. Daher kommt es, daß Koch-

salz aus einer gesättigten Lösung durch starke Salzsäure gefällt wird oder daß Harnsäure in Salzsäure weniger löslich ist als in reinem Wasser. — Es gibt allerdings auch Beispiele, wo die Löslichkeit eines Elektrolyten durch gleiche Ionen vermehrt wird; so löst sich das in Wasser kaum lösliche AgCN bei Zugabe von Kaliumcyanid auf. In allen diesen Fällen handelt es sich aber darum, daß chemische Umsetzungen verlaufen, die ganz neue Verbindungen ergeben. Z. B. bildet das eben erwähnte AgCN mit den Cyanionen des Kaliumcyanids das lösliche komplexe Ion $[\text{Ag}(\text{CN})_2]'$.

Das Gesetz der chemischen Massenwirkung führt für die Bildung von Niederschlägen zu folgendem allgemeinen Ergebnis. In der gesättigten Lösung eines Salzes, z. B. des Calciumsulfats, muß, wenn die Konzentrationen der Ionen mit a und b und die Menge der undissoziierten Molekeln mit r bezeichnet werden, die Beziehung

$$a \cdot b = K \cdot r$$

gelten. Da in einer gesättigten Lösung die Anzahl der undissoziierten Molekeln für jeden Stoff bei einer bestimmten Temperatur einen konstanten Wert hat, so muß die rechte Seite unserer Gleichung ebenfalls konstant sein, und es folgt

$$a \cdot b = L$$

wo L die neue Konstante bedeutet, die das Löslichkeitsprodukt genannt wird. In Worten heißt das: Jedesmal, wenn in einer Lösung das Produkt der Ionenkonzentrationen einen für jeden Stoff charakteristischen konstanten Wert überschreitet, muß Ausfällung stattfinden; solange aber dieser Wert nicht erreicht ist, wirkt die Flüssigkeit lösend auf den Stoff ein.

4. Kolloide Lösungen.

Beim Auswaschen mancher Niederschläge auf dem Filter mit reinem Wasser beobachtet man gelegentlich, daß die ablaufende Flüssigkeit nicht klar, sondern trübe ist („durchs Filter laufen“). Diese Erscheinung beruht darauf, daß der — in gewöhnlichem Sinne nicht lösliche — Niederschlag eine kolloide Lösung bildet. Von anorganischen Stoffen sind zur Bildung solcher kolloider Lösungen hauptsächlich gewisse Metallhydroxyde (wie Aluminium- oder Zinkhydroxyd), Metallsulfide (wie Kupfersulfid, Nickelsulfid), Metalle (wie Silber, Gold) sowie einige Säuren (Kieselsäure, Metaphosphorsäure, Zinnsäure) befähigt.

Die kolloiden Lösungen unterscheiden sich in vielfacher Beziehung von den normalen. Molekelgewichtsbestimmungen lehren, daß die in kolloider Lösung befindlichen Stoffe nicht bis zu einzelnen Molekeln oder Ionen aufgespalten sind, sondern häufig recht

große Molekelkomplexe bilden. Manchmal handelt es sich auch um ganz feine Suspensionen, die wegen der Kleinheit ihrer Teilchen sich gar nicht oder nur sehr langsam absetzen.

Kolloide Lösungen sind wohl nie vollständig klar, sondern zeigen eine größere oder geringere Opaleszenz.

In kolloider Lösung befindliche Stoffe wandern nicht oder nur sehr langsam durch tierische Membranen oder Pergamentpapier, während normal gelöste Stoffe schnell hindurchdiffundieren (Dialyse).

Die in Lösung befindlichen Kolloidpartikeln sind gegen das Lösungsmittel elektrisch geladen, und zwar die meisten Metallhydroxyde positiv, die übrigen negativ. Kolloide von entgegengesetzter Ladung können sich unter geeigneten Bedingungen ausfällen, wobei eine Vereinigung beider zu einer Adsorptionsverbindung erfolgt. Auch Ionen können entgegengesetzt geladene Kolloide zur Abscheidung bringen (Beispiele: Salze fallen aus Zinnsalzen α -Zinnsäure; durch Schwefelwasserstoff entsteht zwar beim Einleiten in eine wäßrige Auflösung von Arsenik As_2S_3 , das aber kolloid gelöst bleibt und sich erst beim Zusatz von Salzsäure niederschlägt). Von dieser Fähigkeit der Elektrolyte macht man Gebrauch, um das „durchs Filter laufen“ zu verhindern, indem man das Auswaschen der Niederschläge nicht mit Wasser, sondern mit einer geeigneten Elektrolytlösung vornimmt.

Erste Abteilung.

Reaktionen.

a) Reaktionen der wichtigeren Basen.

(Reaktionen der Kationenbildner.)

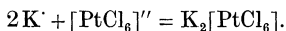
A. Gruppe der Alkalimetalle.

(K. Na. Li. $[\text{NH}_4]$.)

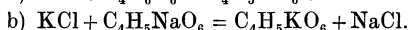
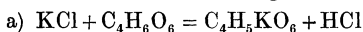
Die Alkalimetalle bilden in den wäßrigen Lösungen ihrer Verbindungen positive, einwertige, farblose Ionen: K^+ , Na^+ , Li^+ usw. Die Lösungen ihrer Hydroxyde zeigen eine sehr weitgehende elektrolytische Dissoziation und wirken daher, infolge der großen Konzentration der OH' -Ionen, als sehr starke Basen (s. S. 4).

1. Kaliumverbindungen¹.

* a) *Platinchloridchlorwasserstoffsäure* (Platinchlorid) erzeugt in nicht zu verdünnten, neutralen oder sauren Lösungen, entweder sofort, oder nach einiger Zeit einen gelben, körnig-kristallinischen Niederschlag von *Kaliumchloroplatinat*: $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ (Oktaeder unter dem Mikroskop). Verdünnte Lösungen sind zur Abscheidung dieses Niederschlags, nach Zusatz von Platinchlorid und etwas Salzsäure, zunächst auf ein kleines Volumen einzudampfen und dann nötigenfalls noch mit etwas Alkohol, worin das Chloroplatinat unlöslich ist, zu versetzen; alkalische Lösungen sind zuvor mit Salzsäure anzusäuern:

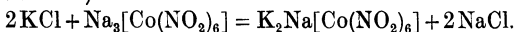


* b) *Weinsäure*^{a)} oder besser noch *saures Natriumtartrat*^{b)} scheiden aus nicht zu verdünnter, neutraler Lösung der Kaliumsalze, entweder sogleich, oder nach einiger Zeit einen körnig-kristallinischen Niederschlag von *saurem Kaliumtartrat*: $\text{C}_4\text{H}_5\text{KO}_6$, ab. Vorsichtiges Reiben der Wände des Reagensglases mit einem Glasstabe beschleunigt die Abscheidung. Alkalische Lösungen sind zuvor mit Essigsäure anzusäuern, freie Mineralsäuren enthaltende zuvor mit Natriumacetatlösung zu versetzen.



¹ Die für die Analyse als Identitätsproben besonders wichtigen Reaktionen sind mit einem Sternchen * versehen.

* c) *Natriumhexanitritokobaltiat*¹ erzeugt in neutralen Lösungen auch bei großer Verdünnung einen gelben, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag von Kaliumhexanitritokobaltiat. (Ammonsalze reagieren ebenso.)



d) *Kieselfluorwasserstoffsäure* fällt, besonders nach Zusatz von Salzsäure, allmählich durchscheinendes, dem Anschein nach amorphes Kaliumsilicofluorid: $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$.

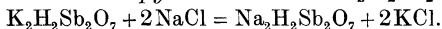
* e) *Überchlorsäure* scheidet weißes, kristallinisches *Kaliumperchlorat*: KClO_4 , ab, in der Kälte ziemlich schwer löslich besonders bei Gegenwart von Alkohol. Ammonsalze stören nicht.

f) *Pikrinsäure* erzeugt gelbes, kristallinisches *Kaliumpikrat*: $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OK}$.

* g) Die nicht leuchtende Bunsenflamme wird durch Kaliumsalze violett gefärbt. Durch ein Kobaltglas oder ein mit Indigolösung gefülltes Prisma betrachtet, erscheint die Kaliumflamme karmoisinrot gefärbt; diese Färbung tritt auch bei Gegenwart von Natriumsalzen auf, die andernfalls die Kaliumflamme leicht verdecken. Durch Befeuchten des zu prüfenden Salzes mit Salzsäure oder mit konz. Schwefelsäure wird häufig die Flammenfärbung verstärkt.

2. Natriumverbindungen.

* a) *Kaliumpyroantimoniat*² scheidet aus nicht zu verdünnten, neutralen oder mit Kalilauge schwach alkalisch gemachten Lösungen sofort oder nach einiger Zeit einen körnig-kristallinischen Niederschlag von *Natriumpyroantimoniat*: $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$, ab.



Bei Gegenwart von Säure und Ammonsalzen fällt amorphe Antimonsäure.

b) *Platinchloridchlorwasserstoffsäure*, *Weinsäure*, *Überchlorsäure* und *Pikrinsäure* fällen die Lösungen der Natriumverbindungen *nicht*.

* c) *Magnesiumuranylacetat*³ erzeugt bei genügendem Überschuß

¹ Man löst 5,0 Kobaltnitrat ($\text{Co}[\text{NO}_3]_2 + 6\text{H}_2\text{O}$) in 75 ccm Wasser; ferner 5,0 Natriumnitrit in 25 ccm Wasser, gießt beide Lösungen zusammen und fügt tropfenweise 1,5 ccm Eisessig hinzu. Zur Abscheidung evtl. vorhandener Kalium- und Ammoniumsalze läßt man verschlossen eine halbe Stunde stehen und filtriert. Die Lösung ist nicht sehr haltbar und muß öfter erneuert werden. Eine sehr zweckmäßige Form ist das feste Natriumhexanitritokobaltiat (Bilman n, Zeitschr. f. analyt. Chem. **39**, 284. 1900 und Rupp, Apoth. Ztg. **47**, 282, 1932).

² Nach Riesenfeld (Anorg. chem. Prakt. 1930) bereitet man das Reagens, indem man 0,5 g Kaliumpyroantimoniat mit 10 ccm normaler Kalilauge und einigen ccm 3% igen Wasserstoffperoxyds aufkocht, wobei Kaliumpyroantimoniat teilweise ungelöst bleiben muß. Man läßt abkühlen, schüttelt gut durch, läßt absitzen und filtriert. Die so hergestellte, klare Reagenslösung ist längere Zeit haltbar.

³ Man löst 10,0 Uranylacetat nach Zugabe von 6,0 Eisessig in Wasser zu 50 ccm, ferner 33,0 Magnesiumacetat nach Zugabe von 6,0 Eisessig in Wasser zu 50 ccm und vereinigt beide Lösungen. Nach mehrtägigem Stehen wird ein eventuell entstandener Niederschlag abfiltriert.

selbst in verdünnten, phosphorsäurefreien Lösungen einen kristallinischen Niederschlag von *Natriummagnesiumuranylacetat*:
 $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 + 9\text{H}_2\text{O}$.

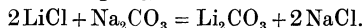
Kalium und Ammonium stören die Reaktion nur, wenn die Lösung mehr als 2 vH davon enthält.

* d) Die nicht leuchtende Bunsenflamme wird durch Natriumsalze intensiv gelb gefärbt. Durch ein Kobaltglas oder ein Indigoprisma betrachtet, verschwindet die Färbung.

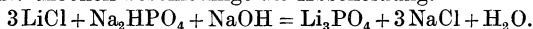
3. Lithiumverbindungen.

a) *Platinchloridchlorwasserstoffsäure* und *Weinsäurelösung* verursachen in den Lösungen der Lithiumsalze keine Fällung.

b) *Natrium-, Kalium- und Ammoniumkarbonatlösung* scheiden aus nicht zu verdünnten Lithiumsalzlösungen, namentlich beim Erwärmen, weißes *Lithiumkarbonat*: Li_2CO_3 , aus.



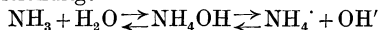
c) *Natriumphosphat* scheidet aus nicht zu verdünnten mit Natronlauge alkalisch gemachten Lithiumsalzlösungen weißes Lithiumphosphat: Li_3PO_4 , aus. Kochen beschleunigt die Abscheidung.



* d) Die Lithiumsalze erteilen der nichtleuchtenden Flamme des Bunsenbrenners eine karminrote Färbung, welche nicht durch Kaliumsalze, wohl aber durch Natriumsalze verdeckt wird. Bei Betrachtung durch eine dünne Schicht Indigolösung bleibt die Lithiumflamme sichtbar, während die Natriumflamme verschwindet. Durch dickere Schichten von Indigolösung oder durch Kobaltglas betrachtet, verschwindet auch die Lithiumfärbung, wogegen die Kaliumflamme sichtbar bleibt.

4. Ammoniumverbindungen.

Die Ammoniumverbindungen sind in wäßriger Lösung unter Bildung des einwertigen, dem Kaliumion K^+ sehr ähnlichen Ammoniumion NH_4^+ stark dissoziiert. Das Gleiche gilt vom Ammoniumhydroxyd. In der wäßrigen Ammoniaklösung besteht jedoch ein Gleichgewichtszustand im Sinne folgender Gleichung:

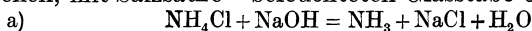


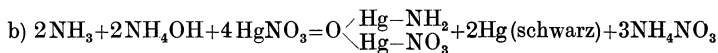
in dem die linke Seite bei weitem überwiegt (s. S. 8).

Die basische Wirkung der wäßrigen Ammoniaklösung ist daher gering, weil nur eine schwache OH' -Konzentration vorliegt.

a) Die Ammoniumverbindungen kennzeichnen sich zunächst durch ihre Flüchtigkeit (Erhitzen auf dem Platinbleche oder in einem unten geschlossenen Glasröhrchen — Glühröhrchen —).

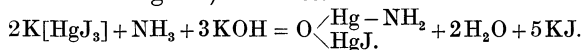
* b) *Natronlauge*^{a)} sowie andere starke Basen entwickeln aus Ammoniumverbindungen beim Erhitzen *Ammoniakgas*: NH_3 , kenntlich am Geruch, an der Blaufärbung eines befeuchteten roten Lackmuspapieres, an der Schwarzfärbung eines mit wäßriger Mercuronitratlösung^{b)} befeuchteten Papierstreifens, sowie an den weißen Nebeln, welche sich von einem über die Mischung gehaltenen, mit Salzsäure^{c)} befeuchteten Glasstabe entwickeln.





c) *Platinchloridchlorwasserstoffsäure, Weinsäure* u. *Natriumhexanitritokobaltiat* geben mit Ammoniumsalzen den Kaliumsalzen analoge Fällungen.

* d) Sehr geringe Mengen von Ammoniumverbindungen oder von Ammoniak (z. B. im Trinkwasser) lassen sich durch die gelbe bis braunrote Färbung nachweisen, die auf Zusatz von 10—20 Tropfen einer Lösung von *Quecksilberjodid-Jodkalium* in Kalilauge (Neßlerschem Reagens)¹ eintritt.



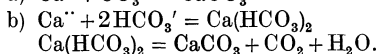
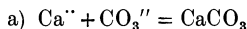
B. Gruppe der Erdalkalimetalle.

(Ca. Sr. Ba.)

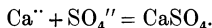
Die Erdalkalimetalle bilden in den wäßrigen Lösungen ihrer Verbindungen positive, zweiwertige, farblose Ionen: Ca⁺, Sr⁺, Ba⁺. Die Neigung, in Ionenform in Lösung zu gehen, ist bei den Erdalkalimetallen geringer als bei den Alkalimetallen. Die Hydroxyde derselben sind weniger löslich als die der Alkalimetalle, und zwar abnehmend vom Ba zum Ca. In Lösung sind die Hydroxyde der Erdalkalimetalle jedoch noch stark dissoziiert, so daß sie noch als starke Basen wirken (s. S. 4).

1. Calciumverbindungen.

a) *Ammoniumkarbonat* [NH₄HCO₃, (NH₄)₂CO₃] erzeugt eine voluminöse, amorphe Fällung^{a)}, die erst beim Erwärmen auf 70° vollständig wird^{b)}. Hierbei wird der Niederschlag kristallinisch. Kalium- und Natriumkarbonat geben den gleichen Niederschlag von Calciumkarbonat: CaCO₃.



* b) *Verdünnte Schwefelsäure* (1 : 5) und *lösliche Sulfate* fallen nur in konzentrierteren Calciumsalzlösungen weißes kristallinisches *Calciumsulfat*: CaSO₄ + 2H₂O; verdünnte Lösungen werden erst nach längerer Zeit oder gar nicht gefällt. Im letzteren Falle findet jedoch auf Zusatz von Alkohol allmählich eine Fällung statt.



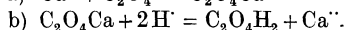
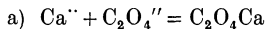
Gipsprobe. Trotz der ziemlich großen Löslichkeit von Calciumsulfat kann seine Bildung zum mikrochemischen Nachweis des Calciums verwendet werden. Versetzt man einige Tropfen einer verdünnten Calciumsalzlösung mit je einem Tropfen verd. Salzsäure und verd. Schwefelsäure und engt diese Mischung auf einem Objektträger über einer kleinen Flamme soweit ein, bis der Rand

¹ In eine erwärmte Lösung von 2,0 KJ in 5,0 H₂O werde so lange HgJ₂ in kleinen Portionen eingetragen, bis es nicht mehr gelöst wird (etwa 3,2 g), sodann werden 20,0 H₂O und 40,0 Kalilauge (1:2) zugefügt, und die Flüssigkeit nach dem Absetzen klar abgesehen oder durch Asbest filtriert.

der Flüssigkeit zu erstarren beginnt, so sind nach dem Erkalten unter den Mikroskop die charakteristischen nadelförmigen, häufig zu Büscheln vereinigten Gipskristalle zu erkennen.

c) *Calciumsulfatlösung* (Gipswasser) veranlaßt in den Lösungen der Calciumsalze *keine* Fällung.

* d) *Oxalsäure* und *lösliche Oxalate* scheiden aus neutralen, ammoniakalischen und essigsäuren Calciumsalzlösungen weißes, pulveriges *Calciumoxalat*: $C_2O_4Ca + H_2O$, ab^{a)}, welches sich nicht in Essigsäure oder Oxalsäure, wohl aber in Salzsäure^{b)} oder Salpetersäure löst.



e) *Kaliumdichromat*, *Kaliumchromat* und *Kieselfluorwasserstoffsäure* fällen Calciumsalze *nicht*.

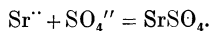
f) *Kaliumferrocyanid* oder besser *Ammoniumferrocyanid* scheidet aus nicht zu verdünnten neutralen oder schwach essigsäuren (Zusatz von Ammoniumazetat) Calciumsalzlösungen bei Gegenwart von Ammoniumchlorid langsam weißes Calciumammonferrocyanid ab (Unterschied von Barium und Strontium).

g) Die leicht zersetzbaren Calciumverbindungen (z. B. Calciumchlorid) färben die nicht leuchtende Flamme des Bunsenschen Brenners gelbrot. Nach dem Befeuchten der geglühten Masse mit Salzsäure tritt die Flammenfärbung von neuem auf.

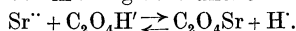
2. Strontiumverbindungen.

a) *Ammonium-*, *Kalium-* oder *Natriumkarbonat* reagieren mit löslichen Strontiumverbindungen wie mit Calciumverbindungen: $SrCO_3$.

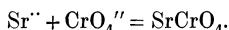
* b) *Verdünnte Schwefelsäure* (1:5) und *lösliche Sulfate*, auch Calciumsulfat, nicht aber Strontiumsulfatlösung, scheiden allmählich, schneller beim Erhitzen weißes, kristallinisches *Strontiumsulfat*: $SrSO_4$, ab.



c) *Oxalsäure* und *lösliche Oxalate* fällen allmählich weißes *Strontiumoxalat*: $C_2O_4Sr + H_2O$, das in Essigsäure und Oxalsäure schwer löslich ist.



d) *Kaliumchromat* scheidet aus nicht zu verdünnten neutralen Lösungen beim Erhitzen *Strontiumchromat* (unter dem Mikroskop charakteristische Nadeln) ab, das in Essigsäure und Salpetersäure löslich ist (Unterschied vom Calcium).



e) *Kaliumdichromat* und *Kieselfluorwasserstoffsäure* fällen Strontiumsalzlösungen *nicht* (Unterschied vom Barium).

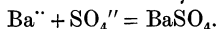
* f) Leicht zersetzbare Strontiumsalze (z. B. Strontiumnitrat, Strontiumchlorid) färben die nicht leuchtende Flamme des Bunsen-

schen Brenners karminrot (vgl. g., Calciumverbindungen); durch Kobaltglas betrachtet, erscheint sie purpurrot.

3. Bariumverbindungen.

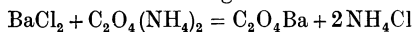
a) *Ammonium-, Kalium- oder Natriumkarbonat* reagieren mit löslichen Bariumsalzen wie mit Calciumverbindungen: BaCO_3 .

* b) *Verdünnte Schwefelsäure* (1 : 5) und *lösliche Sulfate*, auch Calcium- und Strontiumsulfatlösung, fällen feinpulveriges, in verdünnten Säuren unlösliches *Bariumsulfat*: BaSO_4 .

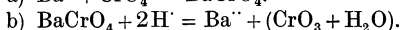
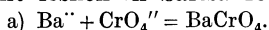


In konzentrierter Schwefelsäure ist *Bariumsulfat* infolge Komplexbildung ziemlich leicht löslich.

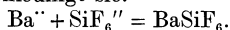
c) *Ammoniumoxalat* verursacht in neutraler oder essigsaurer, nicht zu konzentrierter Lösung keine Fällung; auf Zusatz von Ammoniak scheidet sich jedoch *Bariumoxalat*: $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$, aus, das sich im frisch gefällten Zustande in Essigsäure und in Oxalsäure löst.



* d) *Kaliumdichromat* und *Kaliumchromat* scheiden aus neutraler oder aus essigsaurer Lösung gelbes *Bariumchromat*: BaCrO_4 ab^{a)}, das unlöslich in Essigsäure und in Natronlauge, leicht löslich in Salzsäure^{b)} oder Salpetersäure ist.



e) *Kieselfluorwasserstoffsäure* fällt kristallinisches *Kieselfluorbarium*: BaSiF_6 , das in Wasser und in verdünnten Säuren schwer löslich ist. In verdünnten Lösungen erfolgt die Abscheidung erst nach einiger Zeit; ein Zusatz von Alkohol beschleunigt sie.



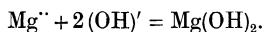
* f) Die leicht zersetzbaren Bariumsalze (z. B. Bariumchlorid, Bariumnitrat) färben die nicht leuchtende Flamme des Bunsenschen Brenners gelbgrün (vgl. g., Calciumverbindungen).

C. Magnesiumverbindungen.

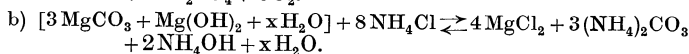
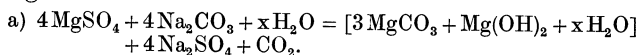
Die Magnesiumverbindungen liefern in Lösung zweiwertige, farblose Ionen: Mg^{++} , die eine gewisse Ähnlichkeit mit denen der Erdalkalimetalle zeigen: Infolge seiner Schwerlöslichkeit besitzt das Magnesiumhydroxyd nur eine geringe Hydroxylionenkonzentration.

a) *Ammoniumkarbonatlösung* erzeugt zunächst keine Fällung; erst beim längeren Stehen oder beim Erhitzen zum Sieden tritt, abhängig von der Konzentration der Lösung und der Temperatur derselben, allmählich eine solche ein. Bei Gegenwart von Ammonsalzen findet auch im letzteren Falle keine Ausscheidung eines Niederschlages statt (vgl. d).

b) *Kalium-, Natrium- und Bariumhydroxyd* scheiden bei Abwesenheit von Ammonsalzen fast quantitativ weißes *Magnesiumhydroxyd* aus.

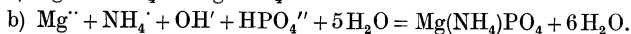
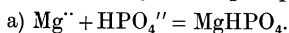


c) *Kalium-* und *Natriumkarbonat* scheiden weißes *Basisch-Magnesiumkarbonat* ab^{a)}, das sich auf Zusatz von Ammoniumchlorid^{b)} wieder löst. Die Anwesenheit von Ammonsalzen verhindert die Fällung.



d) *Ammoniak* scheidet aus neutralen Magnesiumsalzlösungen nur einen Teil des Magnesiums als *Magnesiumhydroxyd*: $\text{Mg}(\text{OH})_2$, ab, während ein anderer Teil desselben in Lösung bleibt¹. Bei Gegenwart von Ammoniumsalzen ruft Ammoniak in der Lösung der Magnesiumsalze keine Fällung hervor, ebensowenig tritt in der Kälte eine solche auf Zusatz der Hydroxyde und Karbonate der Alkalimetalle ein, bezüglich verschwindet dieselbe wieder, sobald der Mischung Ammoniumchlorid in genügender Menge zugesetzt wird.

* e) *Natriumphosphat* erzeugt ohne Ammoniakzusatz nur in konzentrierten Magnesiumsalzlösungen einen Niederschlag von *Magnesiumphosphat*: $\text{MgHPO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ ^{a)}. Setzt man der Magnesiumsalzlösung jedoch zunächst Ammoniumchloridlösung (um die Abscheidung von Magnesiumhydroxyd durch Ammoniak zu verhüten) und dann Ammoniak zu, so bewirkt Natriumphosphat auch in sehr verdünnten Lösungen (in letzterem Falle erst nach einiger Zeit) einen Niederschlag mit charakteristischer Kristallform (unter dem Mikroskop meist Sternchen, seltener Sargdeckelformen) von *Ammonium-Magnesiumphosphat*: $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ ^{b)}.



f) *Ammoniumoxalat* ruft nur in konzentrierten Lösungen der Magnesiumsalze einen Niederschlag von *Magnesiumoxalat*: $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O}$, hervor. Meist tritt diese Fällung erst nach längerem Stehen ein; Ammonsalze verzögern oder verhindern sie bisweilen ganz.

* g) *Diphenylkarbazid*² (1—2 proz. Lösung in Methanol) erzeugt in Magnesiumsalzlösungen nach dem Alkalisieren mit Natronlauge eine rosa bis rotviolette Fällung, die auch nach dem Auswaschen mit Wasser sichtbar bleibt.

* h) *p-Nitrobenzol-azo- α -naphthol*³ in alkalischer Lösung gibt selbst mit sehr verdünnten Magnesiumsalzlösungen eine rein blaue Fällung bzw. Färbung, während die Reagenslösung eine violette

¹ s. S. 8.

² Feigl: Z. anal. Chem. **72**, 113 (1927).

³ 0,01 g des Farbstoffes werden in 100 ccm etwa 8proz. Natronlauge gelöst.

Farbe besitzt. Die Farbänderung beruht auf einer Adsorption des Farbstoffs durch ausgefälltes Magnesiumhydroxyd.

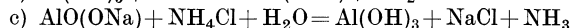
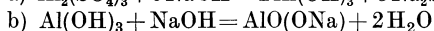
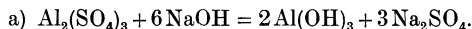
D. Metalle der Ammoniumsulfidgruppe.

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

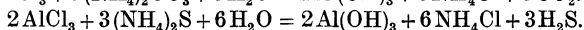
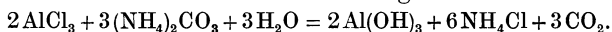
Von den Metallen dieser Gruppe bilden in der wäßrigen Lösung ihrer beständigen Verbindungen Co, Ni, Zn und Mn besonders zweiwertige Ionen: Co^{++} , Ni^{++} , Zn^{++} , Mn^{++} ; Fe zwei- und dreiwertige Ionen: Fe^{++} und Fe^{+++} ; Al und Cr dreiwertige Ionen: Al^{+++} , Cr^{+++} . Von diesen Metallen werden die Ionen Co^{++} , Ni^{++} , Fe^{++} , Zn^{++} und Mn^{++} durch S^{--} -Ionen in starker Konzentration (Ammoniumsulfid, s. S. 9) in wasserunlösliche Sulfide übergeführt. Letztere lösen sich mit Ausnahme des Kobalt- und Nickelsulfids jedoch in Säuren auf, da durch die H^+ -Ionen derselben die Konzentration der S^{--} -Ionen stark vermindert wird. Die Ionen Al^{+++} und Cr^{+++} , deren Verbindungen durch Wasser stark hydrolytisch gespalten werden, werden durch Ammoniumsulfid nur als Hydroxyde abgeschieden. Co und Mn bilden auch dreiwertige Ionen. Ferner tritt das Mangan in den Permanganaten siebenwertig, das Chrom in den Chromaten sechswertig auf. Durch Schwefelwasserstoff und Ammonsulfid werden jedoch diese höheren Oxydationsstufen unter Abscheidung von Schwefel zu den niederen reduziert.

1. Aluminiumverbindungen¹.

a) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd* erzeugen bei vorsichtigem Zusatz einen weißen, gallertartigen Niederschlag von *Aluminiumhydroxyd*: $\text{Al}(\text{OH})_3$ ^{a)} ², der sich in einem Überschusse des Fällungsmittels als *Kalium-* bzw. *Natriumaluminat* wieder löst^{b)}. Aus letzterer Lösung wird das Aluminiumhydroxyd durch Zusatz von Ammonchlorid^{c)}, oder, nach der Neutralisation mit Salzsäure, durch Zusatz von Ammoniumkarbonatlösung wieder abgeschieden. Durch Kochen werden die Aluminate nicht zersetzt.



* b) *Ammoniumsulfid*, *Ammoniak-* und *Ammoniumkarbonatlösung* scheiden ebenfalls gallertartiges *Aluminiumhydroxyd*: $\text{Al}(\text{OH})_3$, ab, das sich in einem Überschusse der Fällungsmittel wenig oder gar nicht löst. Setzt man einige Tropfen Kongorotlösung hinzu, so färbt sich das Aluminiumhydroxyd rot und bleibt beim Filtrieren als roter Anflug auf dem Filter.

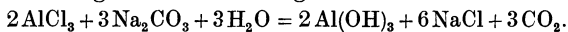


c) *Kalium-* und *Natriumkarbonat* fällen ebenfalls weißes, gallertartiges, durch basisches Aluminiumsalz verunreinigtes *Aluminium-*

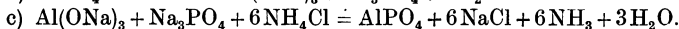
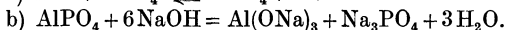
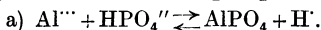
¹ Bei Gegenwart von Weinsäure werden die Aluminiumsalze, infolge Bildung komplexer, Aluminium enthaltender Ionen, durch die unter a), b), c) und d) angegebenen Reagenzien nicht gefällt.

² Verunreinigt durch basisches Aluminiumsalz.

hydroxyd: $\text{Al}(\text{OH})_3$; letzteres ist nur in einem großen Übersusse der konz. Lösungen dieser Fällungsmittel teilweise löslich.



d) *Natriumphosphat* scheidet weißes, gallertartiges *Aluminiumphosphat*: AlPO_4 ab^{a)}, das in Kali- und Natronlauge^{b)}, sowie in Essigsäure löslich ist. Ammoniumchlorid scheidet aus der Lösung in Kali- oder Natronlauge wieder Aluminiumphosphat aus^{c)}.



e) *Natriumacetat* bewirkt in der Kälte keine Fällung; beim Kochen bildet sich ein Niederschlag von basischem *Aluminiumacetat*. Beim Erkalten löst sich der Niederschlag ganz oder teilweise wieder auf.

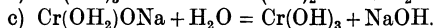
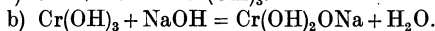
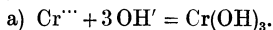
f) *Alizarinsulfosaures Natrium*¹ scheidet aus neutraler oder essigsaurer Lösung selbst in starker Verdünnung einen voluminösen purpurroten Niederschlag ab (Unterschied von Kieselsäure).

* g) Essigsäure Aluminiumlösungen mit 1—2 Tropfen Morinlösung (gesättigte Lösung von Morin in Methylalkohol) versetzt geben eine grüne Fluoreszenz, die bei Tageslicht gut sichtbar, außerordentlich deutlich aber im Ultraviolettlicht ist.

* h) Glüht man ein Aluminiumsalz vor dem Lötrohre auf der Kohle, befeuchtet hierauf die dabei entstehende, weiße, unsmelzbare Masse mit verdünnter Kobaltnitratlösung, und glüht sie dann abermals, so nimmt der Rückstand eine schön blaue Farbe an (*Thénards Blau*).

2. Chrom-3-(Chromi-, Chromoxyd-)Verbindungen².

a) *Kalium-* oder *Natriumhydroxyd* scheiden bei vorsichtigem Zusatz blau- oder graugrünes *Chromhydroxyd*: $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ab^{a)}, das sich in einem Übersusse des Fällungsmittels mit grüner Farbe löst^{b)}, durch längeres Kochen der zuvor mit Wasser verdünnten Lösung aber wieder ausgeschieden^{c)} wird (Unterschied vom Aluminium).

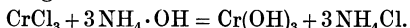


b) *Ammoniak* fällt blau- oder graugrünes *Chromhydroxyd*: $\text{Cr}(\text{OH})_3$, das sich in einem Übersusse des Fällungsmittels, na-

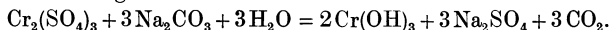
¹ 100,0 Ammoniumnitrat löst man in wenig Wasser, ebenso 4,0 Alizarinsulfosaures Natrium, vereinigt die unfiltrierten Lösungen, füllt auf 350 ccm auf und versetzt mit 50 ccm Eisessig. Unter beständigem kräftigem Umschwenken tropft man dann 50 ccm 2 n-Ammoniak ein, füllt auf 500 ccm auf und filtriert nach mindestens 24stündigem Stehen.

² Über die Reaktion der Chromsäure (Chromationen) s. S. 59.

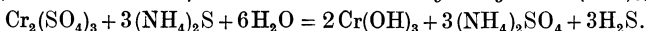
mentlich bei Gegenwart von Ammonsalzen, zum Teil mit rotvioletter Farbe auflöst. Aus letzterer Lösung wird das Chromhydroxyd bei längerem Kochen allmählich wieder abgeschieden.



c) *Kalium-* und *Natriumkarbonat* erzeugen einen grünen, bald bläulich werdenden Niederschlag von *Chromhydroxyd*: $\text{Cr}(\text{OH})_3$, der in einem Überschusse des Fällungsmittels nur teilweise löslich ist, sich beim Kochen der grünen Lösung aber wieder abscheidet.

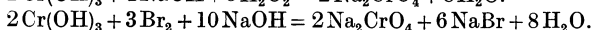


d) *Ammoniumsulfid* scheidet *Chromhydroxyd*: $\text{Cr}(\text{OH})_3$, ab.



e) *Natriumazetat* bewirkt keine Fällung, auch nicht beim Kochen. Bei Gegenwart von Aluminium- oder Eisensalzen werden dagegen Chromverbindungen durch Natriumazetat als basische Salze mitgefällt.

* f) Oxydationsmittel in alkalischer Lösung, wie *Wasserstoff-superoxyd* oder *Bromwasser*, führen beim Erwärmen die Chromverbindungen in Chromate über. Die violette oder grüne Farbe der Lösung geht dabei in Gelb über. Über den Nachweis der Chromate s. S. 60.



* g) Schmilzt man eine Chromverbindung auf dem Platinbleche oder in einem Porzellantiegel mit der 3—4fachen Menge eines Gemisches aus 1 Teil wasserfreien *Natriumkarbonats* und 2 Teilen *Kaliumnitrat* oder besser *Kaliumperchlorat*, so resultiert eine gelbe, Alkalichromat enthaltende Schmelze, die nach dem Ausziehen mit Wasser und Filtrieren eine gelbgefärbte Lösung liefert; letztere zeigt nach der Neutralisation mit Essigsäure oder mit Salpetersäure die unter Chromsäure (s. S. 60) angegebenen Reaktionen.

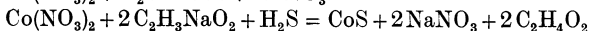
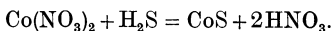


* h) Die *Phosphorsalzperle* wird durch Chromverbindungen in der oxydierenden und in der reduzierenden Flamme grün gefärbt.

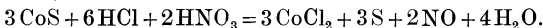
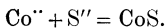
i) Die *Boraxperle* zeigt in der reduzierenden Flamme eine grüne, in der oxydierenden Flamme eine gelbe Farbe.

3. Kobaltsalze.

a) *Schwefelwasserstoff* scheidet aus neutralen Kobaltsalzlösungen nur einen Teil des Kobalts als schwarzes *Kobaltsulfid*: CoS , ab: bei Gegenwart freier Mineralsäuren tritt keine Fällung ein; bei Gegenwart von *Natriumacetat*, namentlich beim Erwärmen der Flüssigkeit, findet dagegen vollständige Ausfällung als Kobaltsulfid statt.



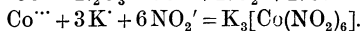
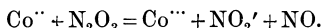
b) *Ammoniumsulfid* fällt schwarzes *Kobaltsulfid*: CoS , das in kalter verdünnter Salzsäure (von 5 vH) fast unlöslich ist, von konzentrierter Salzsäure, namentlich beim Erwärmen, oder von Königswasser aber zu Kobaltchlorid: CoCl_2 , gelöst wird.



c) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd* fällen aus Kobaltosalzlösungen in der Kälte blaue basische Salze, die sich bei längerem Stehen zunächst in schmutzig olivengrünes *Kobaltkobaltioxyd*: $\text{Co}_3\text{O}_4 + x\text{H}_2\text{O}$, und schließlich in braunes *Kobaltihydroxyd*: $\text{Co}(\text{OH})_3$ verwandeln. Beim Kochen der Mischung scheidet sich ein braungefärbter Niederschlag (Gemisch von *Kobalto-* und *Kobaltihydroxyd*) aus.

d) *Ammoniak* ruft in neutralen, ammonsalzfreien Kobaltosalzlösungen die gleichen Fällungen wie Kalium- und Natriumhydroxyd hervor; diese lösen sich jedoch in einem Überschusse des Fällungsmittels zu einer grünlichen, an der Luft durch Oxydation sich bräunenden, komplexe Kobalti-Ammoniakionen (Kobaltiake) enthaltenden Flüssigkeit: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_3$, fast vollständig wieder auf. In saurer oder Ammonsalz enthaltender Lösung bewirkt Ammoniak keinen Niederschlag, sondern nur eine rote, bald braun werdende Färbung.

* e) *Kaliumnitrit* im Überschusse erzeugt in der Lösung eines neutralen Kobaltosalzes nach Zusatz von Essigsäure, bei genügender Konzentration sofort, in verdünnten Lösungen nach längerem Stehen, einen gelben, körnig-kristallinischen Niederschlag von *Kaliumhexanitritkobaltiat*: $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Da freie Mineralsäuren die Abscheidung des Niederschlages verhindern, so sind diese vor dem Essigsäurezusatz durch Neutralisation mit Kalilauge oder Kaliumkarbonat oder durch Zusatz von Kaliumacetat zu binden.



In der *Phosphorsalzperle* (s. i) ruft eine Probe des Kaliumhexanitritkobaltiat eine intensive Blaufärbung hervor.

f) *Natriumhypochloritlösung* scheidet aus neutralen Kobaltosalzlösungen braunschwarzes *Kobaltihydroxyd*: $\text{Co}(\text{OH})_3$, ab; die gleiche Abscheidung bewirken *Natronlauge* und *Bromwasser*.

g) *Kaliumcyanid* fällt bräunlich-weißes *Kobaltocyanid*: $\text{Co}(\text{CN})_2$, das sich in einem Überschusse des Fällungsmittels zu *Kaliumkobaltocyanid*: $\text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_6]$ löst. Säuren scheiden aus letzterer Lösung $\text{Co}(\text{CN})_2$ wieder ab. Kocht man jedoch diese Lösung in überschüssigem Kaliumcyanid mit einigen Tropfen Wasserstoff-superoxyd, so bildet sich *Kaliumkobalticyanid*: $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ mit dem stark komplexen Anion $[\text{Co}(\text{CN})_6]'''$, in dessen Lösung Säuren, sowie Natronlauge und Bromwasser keine Fällung mehr bewirken (Unterschied vom Nickel). Gelbes *Ammonsulfid* ruft in obiger

Lösung des *Kaliumkobaltocyanid* eine blutrote Färbung hervor (Unterschied vom Nickel).

* h) *Ammoniumrhodanid* in Substanz einer Kobaltsalzlösung hinzugesetzt, ruft beim Schütteln mit einem Gemisch gleicher Teile Amylalkohol und Äther eine dunkelblaue Färbung der Ätherschicht hervor. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Ferrisalzen wird die blaue Farbe durch das rote Ferrirhodanid überdeckt. In diesem Fall versetze man das Gemisch mit Natriumkarbonatlösung unter Umschütteln bis die rote Farbe verschwunden ist und die reine blaue Kobaltfarbe sichtbar wird.

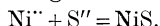
* i) Die *Phosphorsalzperle* und die *Boraxperle* werden durch Kobaltverbindungen sowohl in der oxydierenden wie auch in der reduzierenden Flamme intensiv blau gefärbt.

k) Aluminiumsalze geben nach dem Befeuchten mit verdünnter Kobaltsalzlösung beim Glühen auf der Kohle eine blaue Färbung (Thénards Blau).

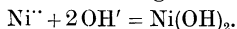
4. Nickelverbindungen.

a) *Schwefelwasserstoff* verhält sich gegen die Nickelsalze ebenso wie gegen die Kobaltverbindungen.

b) *Ammoniumsulfid* fällt schwarzes *Nickelsulfid*: NiS , das in kalter, verdünnter Salzsäure (von 5 vH) fast unlöslich ist, sich dagegen in überschüssigem gelbem Ammoniumsulfid in kleiner Menge mit brauner Farbe kolloidal löst. Die braune Lösung zersetzt sich beim Kochen, besonders nach Zusatz von etwas Essigsäure, unter Abscheidung des gelösten Nickelsulfids.



c) *Kalium-* oder *Natriumhydroxyd* scheiden apfelgrünes *Nickelhydroxyd*: $\text{Ni}(\text{OH})_2$, ab, unlöslich in überschüssigem Alkali, löslich in Salmiaklösung unter Bildung von Nickelammoniakaten.



d) *Ammoniak* bewirkt in neutralen, von Ammonsalzen freien Lösungen nur eine unvollkommene apfelgrüne Fällung von *Nickelhydroxyd*: $\text{Ni}(\text{OH})_2$, das in überschüssigem Ammoniak mit blauer Farbe unter Bildung von Komplexionen: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]''$, löslich ist. In sauren oder Ammonsalz enthaltenden Lösungen entsteht durch Ammoniak kein Niederschlag (Bildung komplexer Nickel-Ammoniakationen: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]''$, bzw. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]''$).

e) *Kalium-* oder *Natriumkarbonat* scheiden apfelgrünes *Basisch-Nickelkarbonat* ab, das im Überschusse des Fällungsmittels nicht löslich ist.

f) *Ammoniumkarbonat* scheidet zunächst apfelgrünes *Basisch-Nickelkarbonat* ab, das sich in einem Überschusse des Fällungsmittels mit grünlich-blauer Farbe unter Komplexbildung löst.

g) *Kaliumnitrit* fällt Nickelsalze unter den unter Kobalt (e) angegebenen Bedingungen *nicht*. Nur in sehr konzentrierten Nickelsalzlösungen

entsteht ein braunroter, auf Zusatz von Wasser sich wieder lösender Niederschlag.

h) *Natriumhypochloritlösung* scheidet aus neutralen Nickelsalzlösungen zunächst einen graublauen Niederschlag ab, der allmählich in schwarzes *Nickelhydroxyd* $\text{Ni}(\text{OH})_3$, übergeht. *Natronlauge* und *Bromwasser* scheiden direkt schwarzes *Nickelhydroxyd* $\text{Ni}(\text{OH})_3$, aus.

* i) *Kaliumcyanid* scheidet grünliches *Nickelocyanid*: $\text{Ni}(\text{CN})_2$, ab, das sich in einem Überschuß des Fällungsmittels zu einer bräunlichgelben, $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, bzw. die Anionen $[\text{Ni}(\text{CN})_4]''$, enthaltenden Flüssigkeit löst. Säuren scheiden aus dieser Lösung, auch nach dem Kochen, wiederum $\text{Ni}(\text{CN})_2$ aus. Wird die alkalisch gemachte Lösung mit bromhaltiger Natronlauge unterschichtet, so scheidet sich alles Nickel allmählich als schwarzes Nickelhydroxyd: $\text{Ni}(\text{OH})_3$, aus (Unterschied vom Kobalt).

* k) *Dimethylglyoxim* erzeugt, in 1proz. alkoholischer Lösung im Überschuß angewendet, in neutraler oder ammoniakalischer Nickelsalzlösung, einen scharlachroten Niederschlag von *Dimethylglyoximnickel*: $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{Ni} + \text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$.

Bei Gegenwart von Kobalt ist die Nickellösung zunächst stark ammoniakalisch zu machen, mit einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd zu versetzen und zu erwärmen (zur Bildung komplexer Kobaltiake) und dann, wie oben angegeben, mit Dimethylglyoxim zu prüfen.

l) Die *Phosphorsalzperle* färbt sich durch Nickelsalze in der oxydierenden und in der reduzierenden Flamme rötlich, eine Färbung, die beim Erkalten blasser wird, bisweilen sogar ganz verschwindet.

m) Die *Boraxperle* erscheint in der oxydierenden Flamme ebenso wie die Phosphorsalzperle gefärbt; in der reduzierenden Flamme nimmt sie infolge einer Ausscheidung von metallischem Nickel eine graue Färbung an. Ein Zusatz von etwas Zinnfolie begünstigt diese Reduktion.

5. Eisenverbindungen.

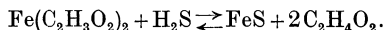
Das Eisen vermag in den Lösungen seiner Salze zweiwertige Ionen Fe'' , Ferroionen, und dreiwertige Ionen Fe''' , Ferriionen, zu bilden. Außerdem liefert das Eisen noch komplexe Anionen, wie $[\text{Fe}(\text{CN})_6]''''$, Ferrocyan, und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]'''$, Ferricyan, in denen es durch die gewöhnlichen Eisenreagenzien nicht direkt nachweisbar ist.

Die Ferroionen Fe'' haben Ähnlichkeit mit den Magnesiumionen Mg'' und sind im reinen Zustande fast farblos. Die grünliche Färbung der Ferrosalzlösungen scheint durch die Gegenwart einer Spur Ferriionen veranlaßt zu sein. Die Ferriionen Fe''' , die Ähnlichkeit mit den Aluminiumionen Al''' zeigen, sind im reinen Zustande ebenfalls fast farblos. Die gelbbraune Farbe der meisten Ferrisalzlösungen rührt zum großen Teil von dem unter dem Einfluß des Wassers hydrolytisch abgespaltenen und kolloid gelösten Eisenhydroxyd her.

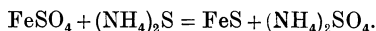
Ferroionen gehen unter dem Einfluß von Oxydationsmitteln, durch Vermehrung der positiven Ionenladung, in Ferriionen über; umgekehrt werden Ferriionen durch Reduktionsmittel, infolge Verminderung der positiven Ionenladungen, in Ferroionen verwandelt.

a) Eisen-2-(Ferro-, Eisenoxydul-)Verbindungen.

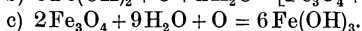
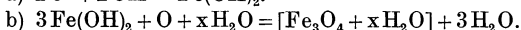
a) *Schwefelwasserstoff* verursacht in sauren Lösungen der Ferrosalze keine Fällung; nur Ferrosalze schwacher Säuren, wie z. B. der Essigsäure, werden teilweise in Gestalt von schwarzem *Ferrosulfid*: FeS, gefällt.



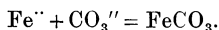
b) *Ammoniumsulfid* fällt schwarzes, in Ammoniumsulfid unlösliches, in Salzsäure leicht lösliches *Ferrosulfid*: FeS. Sehr verdünnte Lösungen geben hierbei häufig nur eine dunkelgrüne Färbung.



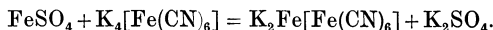
c) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd*, sowie auch *Ammoniak* bei Abwesenheit von Ammoniumsalzen scheiden aus reinen oxydsalzfremen Ferrosalzen weißes^{a)} *Ferrohydroxyd* ab, das schnell durch Oxydation schmutzig grün^{b)} wird, um schließlich durch weitere Oxydation in rotbraunes *Ferrihydroxyd*^{c)} überzugehen.



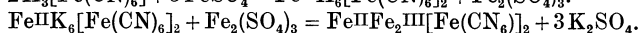
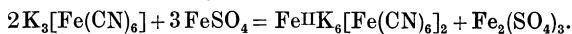
d) *Kalium-*, *Natrium-* und *Ammoniumkarbonat* fällen aus oxydsalzfremen Ferrosalzlösungen zunächst weißes *Ferrokarbonat*: FeCO₃, das sich an der Luft allmählich schmutzig grün (Fe₃O₄ + xH₂O) und endlich rotbraun Fe(OH)₃ färbt.



e) *Kaliumferrocyanid* erzeugt in saurer oxydsalzfremier Lösung einen weißen, sich rasch blau färbenden Niederschlag.

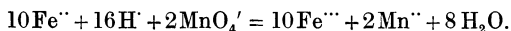


* f) *Kaliumferricyanid* gibt einen tiefblauen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag von *Ferro-Ferri-Ferrocyanid* (*Turnbulls Blau*): Fe₅(CN)₁₂. In Kali- oder Natronlauge ist dieser Niederschlag löslich unter Abscheidung eines grünscharzen Niederschlages von Ferri- und Ferrohydroxyd.



g) *Gerbsäure-* und *Kaliumrhodanidlösung* verändern die Lösungen der oxydsalzfremen Ferrosalze nicht.

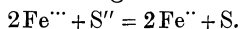
h) *Kaliumpermanganat* wird durch Ferrosalze entfärbt.



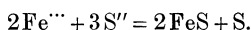
i) Die *Phosphorsalzperle* färbt sich in der oxydierenden Flamme gelblichrot bis dunkelrot; beim Erkalten verliert sich diese Färbung zum großen Teil. In der reduzierenden Flamme wird die Perle grünlich oder farblos.

β) Eisen-3-(Ferri-, Eisenoxyd-)Verbindungen.

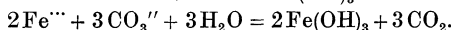
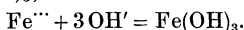
a) *Schwefelwasserstoff* reduziert die Ferrisalze unter Abscheidung von Schwefel zu Ferrosalzen; die gelbe oder braunrote Farbe der Lösung geht dabei in eine grünliche über.



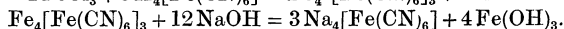
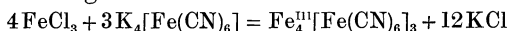
b) *Ammoniumsulfid* fällt schwarzes, schwefelhaltiges *Eisensulfid*: FeS .



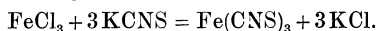
c) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd*, sowie *Ammoniak* und *Kalium-*, *Natrium-* und *Ammoniumkarbonat* scheiden rotbraunes Eisenhydroxyd: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ab.



* d) *Kaliumferrocyanid* fällt in Salzsäure unlösliches, in Kali- oder Natronlauge, unter Abscheidung von Eisenhydroxyd, lösliches *Berlinerblau*: $\text{Fe}_7(\text{CN})_{18}$; *Kaliumferricyanid* ruft nur eine braunrote Färbung hervor.



* e) *Gerbsäurelösung* verursacht eine blauschwarze, *Kaliumrhodanid* eine blutrote, beim Schütteln mit Äther in letzteren übergehende Färbung (nicht dissoziiertes *Eisenrhodanid*: $\text{Fe}(\text{CNS})_3$, bzw. eine Doppelverbindung desselben: $[\text{Fe}(\text{CNS})_3 + 9\text{KCNS} + 4\text{H}_2\text{O}]$).



f) *Natriumacetat* gibt in der Kälte Rotfärbung; beim Kochen scheidet sich unter Entfärbung der Lösung ein brauner Niederschlag aus, der sich beim Erkalten zum Teil wieder auflöst: Sehr komplexe Verbindungen.

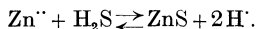
g) *Kaliumpermanganat* wird durch Ferrisalze *nicht* entfärbt.

h) Die *Phosphorsalzperle* verhält sich wie bei den Ferrosalzen.

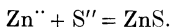
6. Zinkverbindungen.

* a) *Schwefelwasserstoff* fällt die Lösungen der neutralen Zinksalze nur unvollständig; ist die Lösung zuvor mit einer genügenden Menge von Salzsäure versetzt, so tritt überhaupt keine Fällung ein. Schwefelwasserstoff fällt die Zinksalze nur dann vollständig in Gestalt von weißem Zinksulfid aus, wenn die Säure,

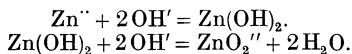
an die das Zink gebunden ist, eine schwache ist (z. B. Essigsäure), oder wenn die betreffende Lösung mit einer genügenden Menge Natriumacetat versetzt war.



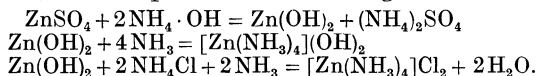
b) *Ammoniumsulfid* fällt weißes *Zinksulfid*: ZnS , das unlöslich in ätzenden Alkalien, leicht löslich in Mineralsäuren ist.



c) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd* scheiden weißes *Zinkhydroxyd*: $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ab, das sich in einem Überschusse des Fällungsmittels wieder auflöst.



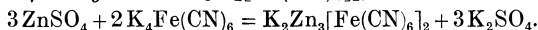
d) *Ammoniak* scheidet aus neutraler, von Ammonsalzen freier Lösung *Zinkhydroxyd*: $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ab, das in einem Überschuß des Fällungsmittels, unter Bildung von Komplexionen: $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]''$, löslich ist. Enthält die Zinksalzlösung freie Säure oder Ammonsalze, so entsteht durch Ammoniak, infolge direkter Bildung von Komplexsalzen, überhaupt kein Niederschlag.



e) *Kalium-* und *Natriumkarbonat* fallen weißes *Basisch-Zinkkarbonat*, das in einem Überschusse der Fällungsmittel unlöslich ist.

f) *Ammoniumkarbonat* fällt ebenfalls *Basisch-Zinkkarbonat*; es wird jedoch von einem Überschusse des Fällungsmittels, namentlich unter Zusatz von Ammoniak, als *Zinkammoniakat*, wieder gelöst.

* g) *Kaliumferrocyanid* scheidet weißes, in Salzsäure und in Ammoniak unlösliches, in Kalilauge unter Zinkatbildung lösliches *Zinkkaliumferrocyanid*: $\text{Zn}_3\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, ab.

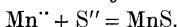


* h) Mit der 3—4fachen Menge wasserfreien *Natriumkarbonats* innig gemischt und alsdann auf *Kohle* in der reduzierenden Lötrohrflamme geglüht, liefern die Zinksalze einen weißen, in der Hitze gelben Beschlag von Zinkoxyd: ZnO . Dieser Beschlag verschwindet wieder, wenn er mit der reduzierenden Flamme angeblasen wird. Befeuchtet man ihn mit stark verdünnter Kobaltnitratlösung und glüht ihn alsdann nochmals, so färbt er sich grün: *Rinnmanns Grün*. Diese Reaktion läßt sich auch mit gefällttem Zinksulfid ausführen, indem man nach Filtration den Zinksulfidniederschlag samt Filter mit *wenig* verdünnter Kobaltnitratlösung befeuchtet und vollkommen verascht.

7. Manganverbindungen.

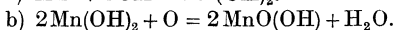
An dieser Stelle werden nur die Manganverbindungen besprochen. Die höherwertigen Manganverbindungen, insbesondere die Manganate (grün) und Permanganate (violett), verraten sich leicht durch ihre Farbe; sie gehen beim Kochen mit Salzsäure in Manganverbindungen über.

a) *Schwefelwasserstoff* fällt die Lösungen der Mangansalze nicht; *Ammoniumsulfid* scheidet meist blaßrotes, in Salzsäure und in Essigsäure leicht lösliches *Mangansulfid*: MnS , ab.



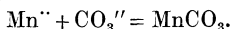
Bei längerer Berührung mit dem Fällungsmittel geht der Niederschlag bisweilen in eine grüne Modifikation über. Bei Gegenwart von viel Ammoniak, bzw. von viel Ammoniumsalzen kann sich das Mangansulfid auch mit gelber oder mit schmutziggelber Farbe ausscheiden. An der Luft oxydiert sich das Mangansulfid leicht und nimmt infolgedessen eine braune Farbe an.

b) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd* scheiden aus den Lösungen der Manganosalze weißes^{a)}, in einem Überschusse der Fällungsmittel unlösliches, in Salmiaklösung lösliches *Manganohydroxyd*: $\text{Mn}(\text{OH})_2$, ab. An der Luft nimmt letzterer Niederschlag allmählich eine braunrote Farbe an, indem er sich teilweise zu *Mangan-3-* bzw. *-4-Oxydhydraten*^{b)}, die von Salmiaklösung nicht gelöst werden, oxydiert.



c) *Ammoniak* scheidet aus neutralen, von Ammoniumsalzen freien Lösungen das Mangan nur teilweise als *Manganohydroxyd*: $\text{Mn}(\text{OH})_2$, aus. Enthält die Manganlösung freie Säure oder Ammonsalze, so entsteht zunächst kein Niederschlag, da die Basizität des Ammoniaks durch Ammonsalze zu weit abgeschwächt ist (s. S. 8). Bei Luftzutritt färben sich jedoch die ammoniakalischen Manganlösungen unter Abscheidung von *Manganhydroxyd*: $\text{MnO}(\text{OH})$ oder Hydraten des vierwertigen Mangans, allmählich braun. *Hydroxylaminchlorhydrat* verhindert diese Oxydation.

d) *Kalium-*, *Natrium-* und *Ammoniumkarbonat* fallen weißes, an der Luft sich wenig veränderndes *Mangankarbonat*: MnCO_3



e) Oxydationsmittel, wie *Bromwasser* oder *Wasserstoffsperoxyd* scheiden nach dem Versetzen mit Alkalihydroxyd oder Natriumacetat, namentlich beim Erwärmen, braunschwarzes *Mangan-dioxydhydrat*: $\text{MnO}(\text{OH})_2$, aus.



* f) Versetzt man eine Messerspitze voll *Mennige* oder *Bleisuperoxyd* mit 2 ccm konz. Salpetersäure oder mit 10 proz. Schwefelsäure,

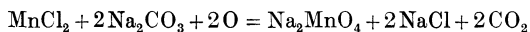
gibt eine Spur Manganosalz hinzu und kocht, so erscheint nach dem Verdünnen mit Wasser und Absetzen des Bleisuperoxyds die überstehende Flüssigkeit violettrot gefärbt von gebildetem Permanganat. Die Gegenwart von Chloriden kann die Reaktion stören.



* g) *Manganatschmelze*. Mit der 3—4fachen Menge eines Gemisches aus 1 Teil wasserfreier *Soda* und 2 Teilen *Salpeter* verrieben und auf dem Platinbleche geschmolzen, liefern die Manganverbindungen eine grüne, *Alkalimanganat* enthaltende Schmelze; letztere Färbung tritt namentlich nach dem Erkalten auf.



h) Eine am Platindrahte befindliche *Sodaperle* färbt sich durch Mangansalze beim längeren Erhitzen in der oxydierenden Flamme grün (nach dem Erkalten).



i) Die *Phosphorsalzperle* und die *Boraxperle* werden durch Mangansalze in der oxydierenden Flamme amethystrot gefärbt; in der reduzierenden Flamme verschwindet die Färbung wieder.

E. Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe.

(Hg. Ag. Cu. Pb. Bi. Cd. As. Sb. Sn. Pt. Au.)

Die Metalle dieser analytischen Gruppe bilden in den wäßrigen Lösungen ihrer Verbindungen Ionen, die sich sowohl in der Wertigkeit, als auch im chemischen Charakter wesentlich voneinander unterscheiden. Dagegen zeigen sie die gemeinschaftliche Eigenschaft mit S^{''}-Ionen sehr geringer Konzentration (H₂S in saurer Lösung, s. S. 9) Sulfide zu liefern, die in der Kälte oder bei mäßiger Wärme in verdünnten Mineralsäuren unlöslich sind. Nach dem Verhalten gegen Ammoniumsulfid lassen sich die dieser Gruppe angehörenden Metalle einteilen in solche, deren Sulfide in Ammoniumsulfid unlöslich sind: Hg, Ag, Cu, Pb, Bi und Cd, und in solche, deren Sulfide unter Bildung von komplexen Anionen (Sulfosalze) löslich sind: As, Sb, Sn, sowie zum Teil auch Pt und Au.

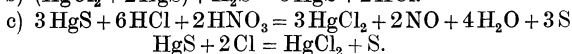
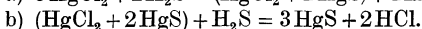
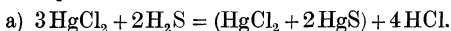
1. Quecksilberverbindungen.

Das Quecksilber liefert zwei Reihen von Verbindungen: Mercuri- und Mercurverbindungen. Die Mercurverbindungen bilden in wäßriger Lösung zweiwertige Mercuriionen Hg^{''}, die Mercurverbindungen einwertige Mercurioionen Hg[']. Die wasserlöslichen Mercuri- und Mercurosalze der Oxysäuren werden unter Bildung schwer löslicher basischer Verbindungen leicht hydrolytisch gespalten. Die vom zweiwertigen Quecksilber abgeleiteten Halogenide sind kaum echte Salze und neigen zur Bildung von Komplexsalzen, in denen das Quecksilber dem Anion angehört.

α) Quecksilber-2-(Mercuri-, Quecksilberoxyd-) Verbindungen.

a) *Schwefelwasserstoff* verursacht in geringer Menge zunächst einen weißen, aus einer Doppelverbindung des betreffenden Queck-

silberoxydsalzes mit Quecksilbersulfid bestehenden Niederschlag^{a)}. Bei weiterer Einwirkung von Schwefelwasserstoff wird dieser weiße Niederschlag allmählich gelb, braun und schließlich schwarz gefärbt, indem als Endprodukt schwarzes *Quecksilbersulfid*: HgS , resultiert^{b)}. Letzteres ist in Ammoniumsulfid, in Salzsäure und in 20% iger Salpetersäure unlöslich; Königswasser und Chlorwasser lösen es zu Quecksilberchlorid auf^{c)}.



b) *Ammoniumsulfid* verhält sich wie Schwefelwasserstoff; Alkalisulfide lösen Quecksilbersulfid auf.

c) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd* fällen gelbes *Quecksilberoxyd*: HgO .
 $\text{Hg}'' + 2 \text{OH}' = \text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$.

d) *Ammoniak* scheidet weiße, stickstoffhaltige Verbindungen ab, z. B.:

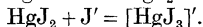
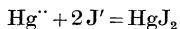


e) *Ammoniumkarbonat* verhält sich ähnlich wie Ammoniak.

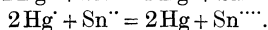
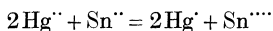
f) *Kalium-* und *Natriumkarbonat* fällen rotbraunes *Basisch-Mercuri-karbonat*.

g) *Salzsäure* und *lösliche Chloride* fällen die Mercurisalze nicht.

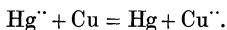
h) *Kaliumjodid* erzeugt bei vorsichtigem Zusatz einen scharlachroten Niederschlag von *Quecksilberjodid*: HgJ_2 , der in einem Überschusse des Fällungsmittels farblos löslich ist.



* i) *Zinnchlorür* scheidet zunächst weißes *Quecksilberchlorür*: Hg_2Cl_2 , aus, das sich durch Einwirkung eines Überschusses des Fällungsmittels, namentlich in der Wärme, grau färbt.

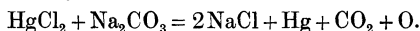


* k) Auf *Kupferblech* erzeugen die Quecksilberoxydsalze bei Abwesenheit von Oxydationsmitteln einen grauweißen, beim Reiben silberweiß werdenden Fleck.



l) *Diphenylkarbazid* in 2proz. alkoholischer Lösung gibt mit Quecksilber-2-salzen in neutraler Lösung eine blauviolette Farbe; bei größeren Mengen einen blauen Niederschlag. (Sehr empfindlich.)

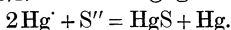
m) Mit der 3—4fachen Menge trockenen *Natriumkarbonats* gemischt und in einem Glasröhrchen erhitzt, bildet sich ein Sublimat von metallischem Quecksilber.



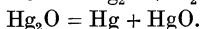
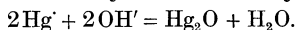
n) Bei stärkerem Erhitzen im Glühröhrchen oder auf dem Platinblech verflüchtigen sich die Mercurverbindungen vollständig.

β) Quecksilber-1-(Mercur-, Quecksilberoxydul-) Verbindungen.

a) *Schwefelwasserstoff* und *Ammoniumsulfid* fällen direkt ein schwarzes Gemenge von *Quecksilbersulfid* und *metallischem Quecksilber*. Durch Kochen mit starker Salpetersäure entsteht hieraus die weiße, unlösliche Verbindung $2\text{HgS} + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, während Mercurinitrat: $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, in Lösung geht.

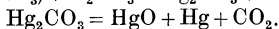
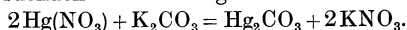


b) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd* scheiden schwarzes *Quecksilberoxydul*: Hg_2O , ab, das leicht in Quecksilber und Quecksilberoxyd zerfällt.

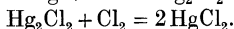
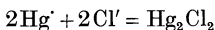


c) *Ammoniak* und *Ammoniumkarbonat* verursachen schwarze Fällungen, die im wesentlichen aus Quecksilber und stickstoffhaltigen Quecksilberverbindungen bestehen (s. S. 15).

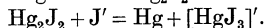
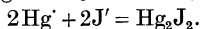
d) *Kalium-* und *Natriumkarbonat* erzeugen einen schmutzigweißen, durch einen Überschuß des Fällungsmittels, besonders beim Erwärmen, bald schwarz werdenden Niederschlag.



* e) *Salzsäure* und *lösliche Chloride* scheiden weißes, pulveriges *Quecksilberchlorür*: Hg_2Cl_2 , aus, unlöslich in kalter Salzsäure und Salpetersäure, löslich in Chlorwasser und in Königswasser.



f) *Kaliumjodid* scheidet bei vorsichtigem Zusatz grünlichgelbes *Mercurjodid*: Hg_2J_2 , aus, das sich in einem Überschusse des Fällungsmittels, unter Abscheidung von Quecksilber, farblos löst.

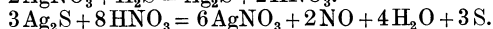
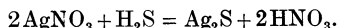


g) Gegen *Zinnchlorür*, *Kupfer* und trockenes *Natriumkarbonat*, sowie beim Erhitzen im Glühröhrchen verhalten sich die Mercursalze wie die Mercurverbindungen.

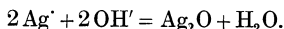
2. Silberverbindungen.

Das Silber bildet in der wäßrigen Lösung seiner Verbindungen ausschließlich einwertige Ionen Ag' .

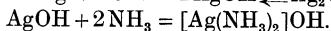
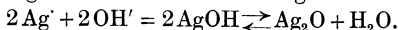
a) *Schwefelwasserstoff* und *Ammoniumsulfid* fällen schwarzes *Silbersulfid*: Ag_2S , unlöslich in der Kälte in verdünnten Säuren und in Ammoniumsulfid, löslich in kochender Salpetersäure.



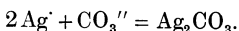
b) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd* scheiden braunschwarzes *Silberoxyd*: Ag_2O , ab.



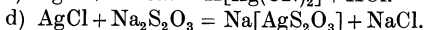
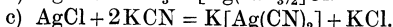
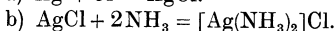
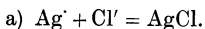
c) *Ammoniak* fällt in neutralen Lösungen, unter gleichzeitiger Bildung von löslichem Silberammoniakat: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, zunächst braunes *Silberoxyd*: Ag_2O , das sich jedoch in einem Überschusse des Fällungsmittels, unter Bildung desselben komplexen Silberammoniakions, farblos löst. In sauren Lösungen entsteht keine Fällung.



d) *Kalium-* und *Natriumkarbonat* fallen hellgelbes *Silberkarbonat*: Ag_2CO_3 , *Ammoniumkarbonat* verhält sich ebenso, nur löst sich der Niederschlag in einem Überschusse des Fällungsmittels unter Bildung von Komplexverbindungen.



* e) *Salzsäure* und *lösliche Chloride* scheiden weißes, käsiges, am Licht violett werdendes *Silberchlorid* aus^{a)}, das unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in Ammoniak^{b)}, Ammoniumkarbonat-, Kaliumcyanid-^{c)} und Natriumthiosulfatlösung^{d)} ist (in letzterer erst nach sorgfältigem Auswaschen). Aus der ammoniakalischen Lösung wird das Silberchlorid durch Salpetersäure wieder ausgeschieden^{e)}.

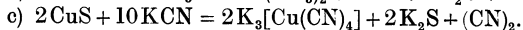
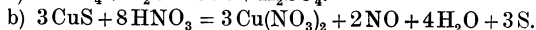
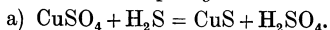


f) Mit der 3—4fachen Menge eines Gemisches gleicher Teile wasserfreien *Natriumkarbonats* und *Kaliumcyanid* verrieben und auf der *Kohle* geglüht, liefern die Silberverbindungen ein weißes, duktiles Metallkorn ohne Beschlag. Letzteres wird durch erwärmte Chromsäurelösung rot gefärbt.

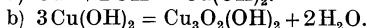
3. Kupferverbindungen.

Kupfer bildet in den wäßrigen Lösungen seiner Salze meist zweiwertige, blau gefärbte Cupriionen Cu^{++} . Die farblosen einwertigen Cuproionen Cu^+ , welche die schwerlöslichen Verbindungen Cu_2I , Cu_2CN , Cu_2SCN liefern, kommen hauptsächlich nur für die quantitative Analyse in Betracht.

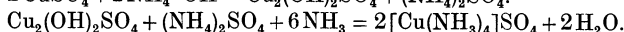
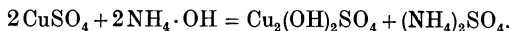
a) *Schwefelwasserstoff* und *Ammoniumsulfid* fallen blauschwarzes *Kupfersulfid*: CuS ^{a)}, unlöslich in kalter Salzsäure, in Kalium- und Natriumsulfidlösung. Gelbes Ammoniumsulfid löst es in geringer Menge als *Ammonium-Kupfertetrasulfid*: $\text{NH}_4[\text{CuS}_4]$. Salpetersäure löst es zu Kupfernitrat: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ^{b)}, Kaliumcyanid zu farblosem *Kaliumcuprocyamid*^{c)}.



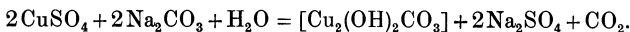
b) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd* erzeugen bei gewöhnlicher Temperatur einen blauen Niederschlag von *Kupferhydroxyd*: $\text{Cu}(\text{OH})_2^{\text{a)}$, der beim Kochen, sowie beim längeren Stehen schwarz^b wird. Zucker, Weinsäure, Glycerin und andere hydroxylhaltige organische Substanzen hindern, infolge Bildung von komplexen, kupferhaltigen Ionen, die Abscheidung des Kupferhydroxyds.



* c) *Ammoniak* scheidet zunächst blaugrünes, basisches Salz aus, das sich in einem Überschusse des Fällungsmittels, unter Bildung komplexer Kupfertetramminionen: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]''$, mit lasurblauer Farbe löst, z. B.:

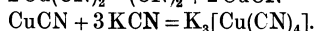
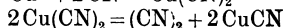
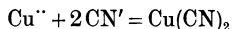


d) *Natrium-* und *Kaliumkarbonat* fallen blaugrünes *Basisch-Kupferkarbonat*.

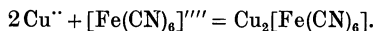


e) *Ammoniumkarbonat* scheidet blaugrünes, in einem Überschusse des Fällungsmittels als *Kupfertetramminkarbonat*: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{CO}_3$, mit lasurblauer Farbe lösliches *Basisch-Kupferkarbonat* ab.

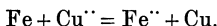
f) *Kaliumcyanid* ruft in neutralen Kupferlösungen einen gelben Niederschlag von *Kupfercyanid*: $\text{Cu}(\text{CN})_2$, hervor, der sich jedoch in einem Überschusse des Fällungsmittels zu farblosem *Kaliumcuprocyanid*: $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$, auflöst. Aus letzterer Lösung, die komplexe Cuprocyan-Anionen: $[\text{Cu}(\text{CN})_4]'''$, enthält, ist das Kupfer durch Schwefelwasserstoff *nicht* fällbar (Unterschied vom Cadmium).



* g) *Kaliumferrocyanid* scheidet rotbraunes, in Salzsäure unlösliches *Kupferferrocyanid*: $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, ab.



* h) *Metallisches Eisen* überzieht sich in schwach angesäuerter Kupfersalzlösung bei Abwesenheit von Oxydationsmitteln allmählich mit einem roten Überzuge von metallischem Kupfer.



i) Die *Phosphorsalzperle* nimmt in der oxydierenden Flamme eine schön grüne Färbung an, in der reduzierenden Flamme wird die Perle nach anhaltendem Blasen mit dem Lötrohre undurchsichtig und nimmt beim Erkalten infolge der Ausscheidung von metallischem Kupfer eine rotbraune Farbe an. Durch Zusatz von etwas Zinnfolie wird letztere Erscheinung beschleunigt.

k) Die *Boraxperle* zeigt in der oxydierenden Flamme heiß eine grüne, kalt eine blaue Färbung; in der reduzierenden Flamme treten dieselben Erscheinungen wie in der Phosphorsalzperle auf.

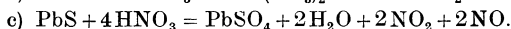
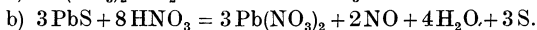
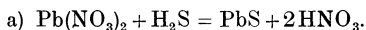
l) Mit der 3—4fachen Menge wasserfreien *Natriumkarbonats* gemischt und auf der *Kohle* in der reduzierenden Lötrohrflamme geglüht, liefern die Kupferverbindungen kupferrote Metallfitter oder Körner, ohne Beschlag.

m) Flüchtige *Kupfersalze* färben die Bunsenflamme grün bis blau. Besonders bei Gegenwart von *Halogen* ist die Flammenfärbung intensiv.

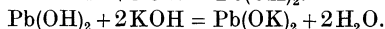
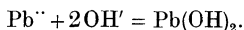
4. Bleiverbindungen.

Das Blei liefert in den wäßrigen Lösungen seiner Verbindungen vornehmlich zweiwertige Ionen Pb^{++} ; die vierwertigen, sehr unbeständigen Ionen Pb^{++++} kommen analytisch nicht in Betracht.

a) *Schwefelwasserstoff* und *Ammoniumsulfid* fällen schwarzes *Bleisulfid*: $PbS^a)$, in kalten verdünnten Säuren und in *Ammoniumsulfid* unlöslich. Kochende verdünnte Salpetersäure löst es als *Bleinitrat*^{b)}, erwärmte, rauchende Salpetersäure oxydiert es zu unlöslichem *Bleisulfat*: $PbSO_4^c)$. In verdünnten, salzsäurehaltigen *Bleisalzlösungen* scheidet *Schwefelwasserstoff* zunächst rotes *Bleisulfochlorid*: Pb_2Cl_2S , ab, das bei weiterer Einwirkung von H_2S in schwarzes *Bleisulfid*: PbS übergeht. Die Konzentration der Salzsäure soll 3 vH nicht übersteigen, weil sonst die Fällung nicht vollständig ist.



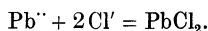
b) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd* fällen weißes *Bleihydroxyd*: $Pb(OH)_2$, das sich in einem Überschusse des Fällungsmittels, unter Bildung der Alkalisalze des Anions PbO_2^{--} , wieder auflöst.



c) *Ammoniak* scheidet im Überschusse des Fällungsmittels fast unlösliches *Bleihydroxyd* bzw. basisches *Bleisalz* ab (aus *Bleiacetat*lösung erst nach einiger Zeit).

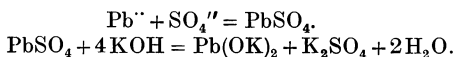
d) *Kalium-*, *Natrium-* und *Ammoniumkarbonat* fällen weißes *Basisch-Bleikarbonat*.

e) *Salzsäure* und *lösliche Chloride* fällen weißes, kristallinisches, in viel kochendem Wasser lösliches *Bleichlorid*: $PbCl_2$, das beim Erkalten der Lösung in farblosen, glänzenden Nadeln auskristallisiert. In sehr verdünnten Lösungen entsteht kein Niederschlag.

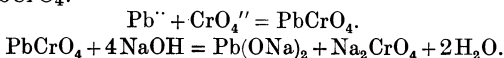


* f) *Verdünnte Schwefelsäure* und *lösliche Sulfate* scheiden weißes, fast unlösliches *Bleisulfat* ab; letzteres ist in *Kali-* oder *Natron-*

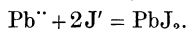
lauge, sowie in Ammoniumtartratlösung bei Gegenwart von Ammoniak, infolge Bildung von komplexen Ionen, löslich.



* g) *Kaliumchromat* und *Kaliumdichromat* fällen gelbes, in Essigsäure unlösliches, in Salpetersäure und Natronlauge lösliches *Bleichromat*: PbCrO_4 .



h) *Kaliumjodid* scheidet gelbes, in siedender Essigsäure lösliches *Bleijodid*: PbJ_2 , ab. Aus der Lösung in Essigsäure kristallisiert dieses beim Erkalten in schön goldgelben, glänzenden Blättchen.

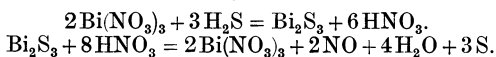


i) Mit der 3—4fachen Menge wasserfreien *Natriumkarbonats* gemischt und auf der *Kohle* in der reduzierenden Lötrohrflamme geglüht, liefern die Bleiverbindungen ein duktiles Metallkorn und einen gelben, aus Bleioxyd bestehenden Beschlag.

5. Wismutverbindungen.

Wismut bildet dreiwertige, positive Ionen Bi^{+++} ; seine Salze erleiden meist unter dem Einfluß von viel Wasser eine hydrolytische Spaltung: Bildung schwerlöslicher basischer Verbindungen.

a) *Schwefelwasserstoff* und *Ammoniumsulfid* fällen braunschwarzes *Wismutsulfid*: Bi_2S_3 , unlöslich in kalten, verdünnten Säuren und in Ammoniumsulfid, löslich in kochender Salpetersäure zu Wismutnitrat: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$.



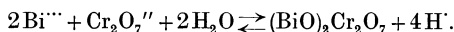
b) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd*, sowie *Ammoniak* fällen weißes, im Überschusse der Fällungsmittel unlösliches *Wismuthydroxyd*: $\text{Bi}(\text{OH})_3$, bzw. $\text{BiO} \cdot \text{OH}$.



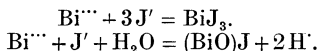
c) *Kalium-*, *Natrium-* und *Ammoniumkarbonat* scheiden weißes *Basisch-Wismutkarbonat* ab.

d) *Salzsäure* und *verdünnte Schwefelsäure* (1:5) fällen Wismutsalzlösungen nicht.

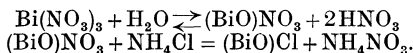
e) *Kaliumdichromat* fällt gelbes, in Natronlauge unlösliches *Bismutyl-dichromat*:



* f) *Kaliumjodid* fällt braunschwarzes *Wismutjodid*: BiJ_3 , bzw. rotbraunes *Bismutyljodid* $(\text{BiO})\text{J}$, das in einem Überschusse des Fällungsmittels löslich ist.



* g) *Wasser* fällt, in größerer Menge zugefügt, aus den Lösungen der Wismutsalze in möglichst wenig Säure schwer- oder unlösliche *basische Salze*. Ammoniumchlorid befördert deren Abscheidung. Diese basischen Salze sind unlöslich in Weinsäure und in Kalilauge; Ammoniumsulfid schwärzt sie.



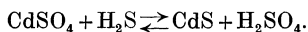
* h) Eine Lösung von *Zinnchlorür* in verdünnter *Kali-* oder *Natronlauge*, im *Überschuß* zu einer Wismutsalzlösung zugesetzt, scheidet schwarzes metallisches *Wismut*: Bi, aus.

i) Mit der 3—4fachen Menge wasserfreien *Natriumkarbonats* gemischt und auf der *Kohle* in der reduzierenden Lötrohrflamme geglüht, liefern die Wismutverbindungen ein sprödes Metallkorn mit gelbem, aus Wismutoxyd bestehendem Beschlage.

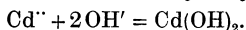
6. Cadmiumverbindungen.

Das Cadmium liefert ausschließlich zweiwertige positive Ionen Cd'' .

* a) *Schwefelwasserstoff* und *Ammoniumsulfid* fallen gelbes, in Ammoniumsulfid unlösliches Cadmiumsulfid: CdS . Bei der Fällung aus salzsaurer Lösung mittels Schwefelwasserstoff ist darauf zu achten, daß die Salzsäurekonzentration 3 vH nicht übersteigt, da sonst die Fällung nicht vollständig ist. Konzentrierte Salzsäure und kochende verdünnte Schwefelsäure lösen das Cadmiumsulfid wieder auf.

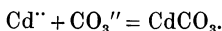


b) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd* scheiden weißes, im Überschuße des Fällungsmittels unlösliches *Cadmiumhydroxyd*: $\text{Cd}(\text{OH})_2$, ab.

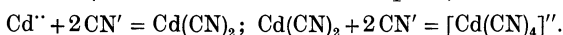


c) *Ammoniak* fällt weißes, im Überschuße des Fällungsmittels, unter Bildung von Komplexsalzen, lösliches *Cadmiumhydroxyd*: $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (s. Zink).

d) *Kalium-*, *Natrium-* und *Ammoniumkarbonat* scheiden weißes *Cadmiumkarbonat*: CdCO_3 , aus, das in einem Überschuße der Fällungsmittel nicht löslich ist.



* e) *Kaliumcyanid* erzeugt in neutraler oder ammoniakalischer Lösung einen weißen, in einem Überschuße des Fällungsmittels zu *Cadmiumkaliumcyanid*: $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$, löslichen Niederschlag. Schwefelwasserstoff scheidet aus dieser Lösung gelbes *Cadmiumsulfid*: CdS , ab (Unterschied vom Kupfer).



* f) Mit der 3—4fachen Menge wasserfreien *Natriumkarbonats* gemischt und auf der *Kohle* in der reduzierenden Flamme geglüht,

liefern die Cadmiumverbindungen, ohne Metallkorn, einen braunen Beschlag von Cadmiumoxyd (Pfaueaugenbeschlag).

7. Arsenverbindungen.

Das Arsen liefert nur in geringem Maße schwach positive drei- und fünfwertige Ionen As^{III} und As^{V} . Die Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Arsens tragen infolge Anionenbildung den Charakter schwacher Säuren (s. dort).

* a) Mit der 3—4fachen Menge eines Gemisches gleicher Teile wasserfreien *Natriumkarbonats* und *Kaliumcyanids* im Glühröhrchen erhitzt, liefern die Arsenverbindungen einen glänzenden Spiegel von Arsen.

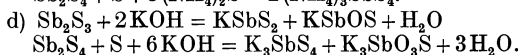
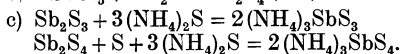
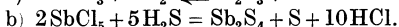
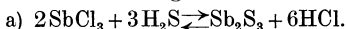
* b) Auf der *Kohle* in der Reduktionsflamme erhitzt, liefern die Arsenverbindungen Knoblauchgeruch und häufig auch einen weißen Beschlag von Arsenigsäureanhydrid: As_2O_3 .

Weitere Reaktionen siehe unter arseniger Säure und Arsensäure.

8. Antimonverbindungen.

Das Antimon liefert schwach positive drei- und fünfwertige Ionen Sb^{III} und Sb^{V} . Das Antimonhydroxyd: $\text{Sb}(\text{OH})_3$, bzw. $\text{SbO} \cdot \text{OH}$, liefert sowohl schwach positive: Sb^{III} , bzw. SbO' , als auch schwach negative Ionen: $\text{SbO}_3^{\text{III}}$, bzw. SbO_2' , so daß es sowohl den Charakter einer schwachen Base, als auch den einer schwachen Säure trägt. Das Antimon-5-oxyd hat sehr schwach sauren Charakter. Es bildet keine gut definierten Hydrate. Die Alkalisalze leiten sich von der Metaform HSbO_3 und Pyroform $\text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$ ab.

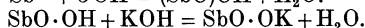
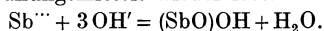
* a) *Schwefelwasserstoff* fällt aus Antimonoxydsalzlösungen orangerotes *Antimontrisulfid*: $\text{Sb}_2\text{S}_3^{\text{a)}$, aus Antimonsäurelösungen ein orangerotes Gemisch von *Antimontetrasulfid* und *Schwefel*: $\text{Sb}_2\text{S}_4 + \text{S}^{\text{b)}$. Antimontrisulfid ist ganz, Antimontetrasulfid nahezu unlöslich in Ammoniumkarbonatlösung und in kalten verdünnten Säuren; beide sind löslich in kochender Salzsäure^{a)}, in Ammoniumsulfid^{c)} und in Kalilauge^{d)}.



Verdünnte Salzsäure scheidet aus den Lösungen in Ammoniumsulfid und Kalilauge die Sulfide (Sb_2S_3 bzw. $\text{Sb}_2\text{S}_4 + \text{S}$) wieder ab.

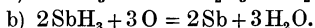
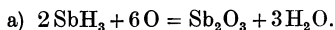
b) *Ammoniumsulfid* verhält sich wie Schwefelwasserstoff, der Niederschlag löst sich jedoch in einem Überschuße des Fällungsmittels wieder auf.

c) *Kalium- und Natriumhydroxyd* fallen aus den Lösungen der Antimonoxydsalze weiße *metantimonige Säure*: $\text{SbO} \cdot \text{OH}$, die sich in einem Überschuße des Fällungsmittels wieder löst.

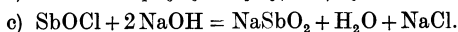
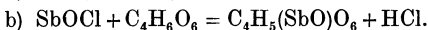
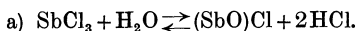


* d) *Zink, Eisen* und auch *Zinn* scheiden aus salzsäurehaltigen Antimonlösungen schwarzes Antimonpulver ab. Bringt man einige Tropfen der nicht zu konzentrierten Antimonlösung auf ein Platinblech und legt alsdann in die Lösung ein kleines Zink- oder Zinnkorn (Zinnfolie, die zu einer kleinen Kugel zusammengedreht ist), so bekleidet sich das Platinblech durch die ganze Flüssigkeit mit einem schwarzen, festhaftenden, nach dem Auswaschen in Salzsäure unlöslichen Überzuge von Antimon. Die Gegenwart von Salpetersäure oder von anderen Oxydationsmitteln hindert diese Reaktion.

* e) *Zink* und *verdünnte Schwefelsäure* erzeugen (im Marshschen Apparate) *Antimonwasserstoff*: SbH_3 . Das entweichende Gas verbrennt mit bläulichgrüner Flamme zu Antimonoxyd^{a)}. Kühlt man die Flamme jedoch durch Hineinhalten einer Porzellanschale ab, so beschlägt letztere mit einem tiefschwarzen, matten Flecke von Antimon^{b)}, der sich in Natriumhypochloritlösung *nicht* auflöst (Unterschied vom Arsen, s. S. 48—49).



f) Die Lösung der Antimonverbindungen in Salzsäure wird durch Wasser weiß gefällt^{a)}; in Weinsäure^{b)} und in Natronlauge^{c)} ist der entstandene Niederschlag löslich, z. B.:



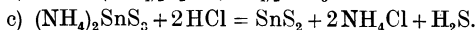
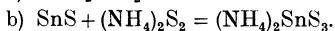
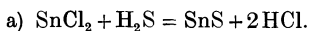
g) Mit der 3—4fachen Menge wasserfreien *Natriumkarbonats* oder besser mit *Kaliumcyanid* gemischt und auf der *Kohle* in der Reduktionsflamme geglüht, liefern die Antimonverbindungen rauchende, spröde Metallkörner und einen weißen, aus Antimonoxyd bestehenden Beschlag. Bisweilen bekleiden sich die Metallkörner beim Erkalten auch mit einem Kristallnetze von Antimontrioxyd.

9. Zinnverbindungen.

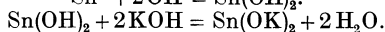
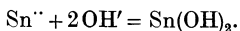
Das Zinn kann in seinen Verbindungen zwei- und vierwertig auftreten. Die von dem zweiwertigen Zinn sich ableitenden Verbindungen werden als Zinnoxydul- oder Stannoverbindungen, die von dem vierwertigen Zinn sich ableitenden Verbindungen als Zinnoxyd- oder Stanniverbindungen bezeichnet. In den Stannoverbindungen besitzt das Zinn nur wenig Neigung, zweiwertige Kationen Sn'' zu bilden, noch geringer ist die Neigung in den Stanniverbindungen vierwertige Kationen Sn'''' zu liefern. Stanno- und Stannisalze werden durch Wasser weitgehend hydrolytisch gespalten. Die Hydroxyde beider Verbindungsreihen sind sowohl schwache Kationen-, als auch schwache Anionenbildner, da sie sowohl den Charakter schwacher Basen als auch den schwacher Säuren tragen.

α) Zinn-2-(Stanno-, Zinnoxidul-)Verbindungen.

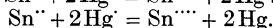
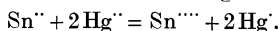
a) *Schwefelwasserstoff* erzeugt einen dunkelbraunen Niederschlag von *Stannosulfid*: $\text{SnS}^{\text{a)}}$, unlöslich in farblosem, löslich in gelbem Ammoniumsulfid^{b)}. Aus letzterer Lösung fällt Salzsäure gelbes *Stannisulfid*: $\text{SnS}_2^{\text{c)}$.



b) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd*, sowie *Ammoniak*, *Kalium-*, *Natrium-* und *Ammoniumkarbonat* fällen weißes Stannohydroxyd: $\text{Sn}(\text{OH})_2$, im Überschusse der beiden ersten Fällungsmittel löslich.



* c) *Quecksilberchlorid* erzeugt einen weißen Niederschlag von *Quecksilberchlorür*: Hg_2Cl_2 , der bei Gegenwart von überschüssigem Stannosalz, namentlich in der Wärme, grau wird.

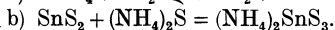
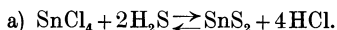


d) *Zink* scheidet graues, schwammiges, das Zink einhüllendes Zinn ab; auf dem Platinbleche (vgl. S. 38, d) entsteht kein schwarzer, anhaftender Überzug, sondern erfolgt nur obige Abscheidung. Letztere ist, nach dem Auswaschen, in Salzsäure löslich.

e) Mit der 3—4fachen Menge wasserfreien *Natriumkarbonats* oder besser mit der 3—4fachen Menge eines Gemisches gleicher Teile *Natriumkarbonat* und *Kaliumcyanid* verrieben und in der reduzierenden Flamme auf *Kohle* geglüht, liefern die Zinnverbindungen weiße, duktile Metallkörner und einen weißen Beschlag von Zinn-dioxyd.

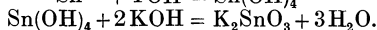
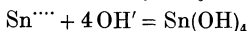
β) Zinn-4-(Stanni-, Zinnoxid-)Verbindungen.

a) *Schwefelwasserstoff* fällt gelbes *Stannisulfid*: $\text{SnS}_2^{\text{a)}$; unlöslich in Ammoniumkarbonat, löslich in farblosem^{b)} und in gelbem Ammoniumsulfid, sowie in erwärmter starker Salzsäure.

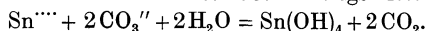


b) *Ammoniumsulfid* fällt zunächst gelbes *Stannisulfid*: SnS_2 , das sich jedoch in einem Überschusse des Fällungsmittels wieder löst.

c) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd* scheiden weißes, im Überschusse des Fällungsmittels lösliches *Stannihydroxyd*: $\text{Sn}(\text{OH})_4$, aus.



d) *Ammoniak* und *Ammoniumkarbonat* fällen weißes *Stannihydroxyd*: $\text{Sn}(\text{OH})_4$, das in einem Überschusse des Fällungsmittels unlöslich ist.



e) *Kalium-* und *Natriumkarbonat* scheiden ebenfalls weißes Zinnhydroxyd: $\text{Sn}(\text{OH})_4$, ab; letzteres löst sich in überschüssigem Kaliumkarbonat vollständig, in Natriumkarbonat nur teilweise auf.

f) *Quecksilberchlorid* ruft keine Fällung hervor.

g) Gegen *Zinn, Eisen* und *Zinn*, sowie auf der *Kohle*, verhalten sich die Stannverbindungen wie die Stannoverbindungen.

* h) Stanno- und Stannverbindungen, auch *Zinnoxyd* und *Zinnsulfid*, geben die nachfolgende Leuchtprobe. Eine Spur der Substanz werde in einem Tiegel mit einigen Kubikzentimetern konz. Salzsäure versetzt und ein Zinkkorn zugefügt. Während der stürmischen Wasserstoffentwicklung rühre man mit einem Reagensglas, das mit kaltem Wasser halb gefüllt ist, um. Hält man jetzt das Reagensglas mit den benetzten äußeren Stellen in eine rauschende Bunsenflamme, so erscheint um das Reagensglas ein leuchtend blauer Flammensaum. Empfindliche und charakteristische Reaktion auf Zinn

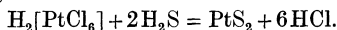
* i) Die *Phosphorsalzperle* der Stanno- und Stannverbindungen ist farblos; auf Zusatz einer kleineren Menge von Kupfersulfat und nach dem Glühen im Gebläse nimmt sie nach vollständigem Erkalten eine siegellackrote Färbung an.

10. Platinverbindungen.

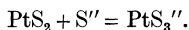
Das Platin liefert zwei Reihen von Verbindungen: Platin-4-(Platini-) und Platin-2-(Platino-)verbindungen. In beiden Verbindungsreihen ist wenig Neigung zur Bildung von Pt^{+++} -, bzw. Pt^{++} - Ionen vorhanden; die beständigen Platinverbindungen sind komplexer Natur. Von den Verbindungen des Platins ist die Platinreihe die analytisch wichtigere und zugleich beständigere. Das Platinhydroxyd: $\text{Pt}(\text{OH})_4$, ist zugleich Kationen- und Anionenbildner; es trägt daher den Charakter einer schwachen Base und zugleich auch den einer schwachen Säure.

Die nachstehenden Reaktionen beziehen sich auf die Platinverbindungen.

a) *Schwefelwasserstoff* erzeugt anfänglich nur eine braune Färbung, allmählich, besonders beim Erwärmen, entsteht jedoch ein braunschwarzer Niederschlag: PtS_2 , der unlöslich in Salzsäure, löslich in starker Salpetersäure und in Königswasser ist.



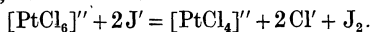
b) *Ammoniumsulfid* scheidet ebenfalls *Platinsulfid*: PtS_2 , ab, das jedoch in einem Überschusse des Fällungsmittels, namentlich wenn letzteres Polysulfid enthält, teilweise löslich ist.



* c) Lösliche *Kalium-* und *Ammoniumsalze*, nicht dagegen *Natriumsalze*, scheiden aus nicht zu verdünnter Platinchloridlösung gelbe, körnig-kristallinische Niederschläge ab, z. B.:



d) *Kaliumjodid* reduziert Platinchlorid-Chlorwasserstoff, unter Abscheidung von Jod, zu Platino-Chlorwasserstoff.



e) *Zinnchlorür* färbt die Lösung des Platinchlorids dunkel braunrot; *Eisenvitriol*- und *Eisenchlorürlösung* bewirken keine Fällung, erst beim längeren Kochen damit findet eine Reduktion zu Platin statt.

f) Versetzt man die Lösung des Platinchlorids zunächst mit *Eisenvitriol*-, dann mit *Natriumhydroxydlösung* und endlich mit *Salzsäure*, so entsteht *Platinmohr*.

g) Auf der *Kohle* hinterlassen die Platinverbindungen beim Erhitzen mittels des Lötrohrs eine graue, schwammige Masse von metallischem Platin, das sich nur in Königswasser, und zwar mit gelber Farbe, löst.

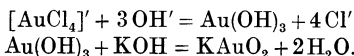
11. Goldverbindungen.

Das Gold liefert zwei Reihen von Verbindungen: Gold-3-(*Auri*-) und Gold-1-(*Auro*-)verbindungen. Die analytisch wichtigeren und zugleich beständigeren Auriverbindungen scheinen in wäßriger Lösung das Ion Au^{+++} zu liefern. Das Goldhydroxyd: $Au(OH)_3$ ist zugleich Kationen- und Anionenbildner; es trägt daher den Charakter einer schwachen Base und zugleich auch den einer schwachen Säure. Viele Goldverbindungen liefern komplexe Ionen.

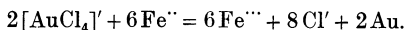
a) *Schwefelwasserstoff* scheidet in der Kälte aus Goldchloridlösung schwarzes Goldtrisulfid: Au_2S_3 , aus, unlöslich in Salzsäure, Schwefelsäure und verdünnter Salpetersäure, löslich in Königswasser und Kaliumcyanidlösung. Polysulfide lösen das Sulfid bei Zimmertemperatur langsam, etwas leichter in der Wärme. Aus heißer Goldchloridlösung scheidet Schwefelwasserstoff bei langsamem Einleiten metallisches Gold, bei raschem Einleiten ein Gemisch von Goldtrisulfid und metallischem Gold ab.

b) *Ammoniumsulfid* fällt aus Goldchloridlösung schwarzbraunes *Goldtrisulfid*: Au_2S_3 , das sich bei Gegenwart von Ammoniumpolysulfid, in einem Überschuße des Fällungsmittels, besonders in der Wärme, wieder löst.

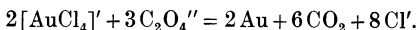
c) *Kalium*- und *Natriumhydroxyd* erzeugen einen rötlich-gelben, in einem Überschuße des Fällungsmittels löslichen Niederschlag von *Goldhydroxyd*: $Au(OH)_3$.



* d) *Eisenvitriol*- und *Eisenchlorürlösung* scheiden in der Wärme rotbraunes *Gold* ab.



* e) *Oxalsäure* ruft beim Erwärmen mit stark verdünnter Goldlösung zunächst nur eine blaue Färbung von kolloidem Gold hervor, die allmählich in einen rotbraunen Niederschlag von metallischem *Gold* übergeht.



* f) Verdünnte, etwas *Zinnchlorid* enthaltende Lösung von *Zinnchlorür* ruft, selbst in sehr verdünnten Goldlösungen, eine purpurrote bis rotbraune Färbung hervor (Cassiuscher Goldpurpur).

g) Wird eine stark verdünnte Lösung von Goldchlorid mit sehr verdünnter Kaliumkarbonatlösung schwach alkalisch gemacht, hierauf bis nahe zum Sieden erhitzt und dann sofort mit etwas verdünnter Formaldehydlösung versetzt, so tritt eine blaue bis tiefrote Färbung, infolge Bildung von *kolloidem Gold*, ein.

h) Auf der *Kohle* mit *Soda* geschmolzen, liefern die Goldverbindungen gelbe, duktile Flitter oder Körnchen von metallischem Golde.

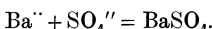
β) Reaktionen der wichtigeren Säuren.

(Reaktionen der Anionenbildner.)

1. Schwefelsäure: H_2SO_4 , Sulfate.

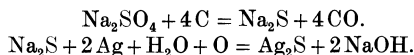
Die Schwefelsäure liefert als starke zweibasische Säure in wäßriger Lösung die Ionen $\text{H}[\text{HSO}_4]'$ und $\text{H}'\text{H}[\text{SO}_4]''$. Bei den Reaktionen der Sulfate kommen nur die zweiwertigen Ionen $[\text{SO}_4]''$ in Betracht.

* a) Lösliche *Bariumsalze* scheiden in saurer Lösung weißes, in verdünnten Mineralsäuren unlösliches *Bariumsulfat*: BaSO_4 , ab.



* b) *Bleiacetat* fällt weißes *Bleisulfat*: PbSO_4 , vgl. S. 34.

c) Mit der 3—4fachen Menge wasserfreien *Natriumkarbonats* innig gemischt und alsdann auf der *Kohle* anhaltend geglüht, liefern die Sulfate eine gelbe, Natriumsulfid enthaltende Schmelze (*Hepar*). Bringt man diese Schmelze auf eine Silbermünze und fügt etwas Wasser zu, so entsteht unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft allmählich ein braunschwarzer Fleck von Silbersulfid.



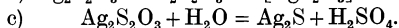
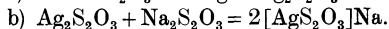
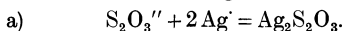
2. Unterschweflige Säure: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Thiosulfate.

Die Thiosulfate liefern die zweiwertigen Ionen $[\text{S}_2\text{O}_3]''$. Die freie Säure ist unbeständig (s. unter a).

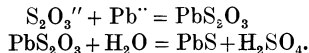
* a) *Salzsäure* zerlegt die Thiosulfate unter Abscheidung von *Schwefel* und Entwicklung von *Schwefeldioxyd*.



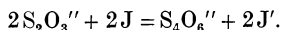
* b) *Silbernitrat* fällt weißes *Silberthiosulfat*: $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3^{\text{a)}}$, das in einem Überschusse des Thiosulfats löslich ist^{b)}. Das Silberthiosulfat wird rasch gelb, braun und endlich unter Bildung von Silbersulfid schwarz^{c)}.



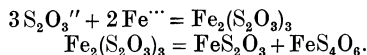
c) *Bleiacetat* fällt weißes *Bleithiosulfat*, das in einem Überschusse von Thiosulfat löslich ist, sich aber beim Erwärmen unter Bildung von *Bleisulfid* schwärzt.



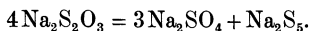
* d) *Jod* wird von überschüssiger Thiosulfatlösung unter Entfärbung gelöst.



e) *Neutrale Eisenchloridlösung* färbt die Lösung der Alkalithiosulfate zunächst violett $[\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$, nach einiger Zeit, rascher beim gelinden Erwärmen, verschwindet diese Färbung vollständig $[\text{FeS}_2\text{O}_3]$.



f) Beim Glühen in einem Glühröhrchen oder in einem bedeckten Tiegel werden die Thiosulfate in Sulfate und Polysulfide verwandelt. Der erkaltete, gelb gefärbte Rückstand entwickelt daher auf Zusatz von Salzsäure Schwefelwasserstoff.

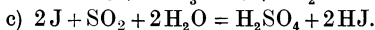
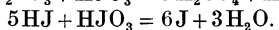
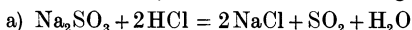


g) Mit wasserfreiem *Natriumkarbonat* gemischt und auf der Kohle ge-
glüht, verhalten sich die Thiosulfate wie die Sulfate.

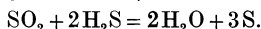
3. Schweflige Säure: H_2SO_3 , Sulfite.

Die schweflige Säure liefert in wäßriger Lösung die Ionen $\text{H}[\text{HSO}_3]'$ und $\text{H}'\text{H}[\text{SO}_3]''$; sie zerfällt leicht unter Bildung von H_2O und SO_2 . Die neutralen Sulfite werden durch Wasser zum Teil hydrolytisch gespalten.

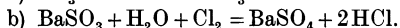
* a) *Salzsäure* oder *verdünnte Schwefelsäure* entwickeln aus Sulfiten stechend riechendes *Schwefeldioxyd*: SO_2^{a} ; Jodsäure-Stärkepapier¹ färbt sich durch das entweichende Gas blau^b; durch einen Überschuß von Schwefeldioxyd verschwindet jedoch die Blaufärbung wieder^c.



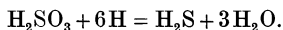
b) *Schwefelwasserstoff* wird durch Schwefeldioxyd, bzw. schweflige Säure unter Abscheidung von *Schwefel* zersetzt.



* c) Lösliche Barium- und Strontiumsalze erzeugen einen weißen Niederschlag von *Barium-* bzw. *Strontiumsulfit*^a), der in starken Säuren löslich ist; versetzt man die eventuell filtrierte salzsaure Lösung mit einem Oxydationsmittel, wie Chlor- oder Bromwasser, Wasserstoff-superoxyd oder Salpetersäure, so entsteht ein in Säuren unlöslicher Niederschlag^b).



d) *Zink* und *verdünnte Schwefelsäure* reduzieren die schweflige Säure zu Schwefelwasserstoff: H_2S (zu erkennen durch den Geruch und die Schwärzung von Bleipapier), der zum Teil mit der übrigen schwefligen Säure Schwefel liefert (s. b).



e) *Eisenchlorid* ruft in der wäßrigen Lösung der neutralen Alkalisulfite eine intensive Rotfärbung hervor.

f) Mit wasserfreiem *Natriumkarbonat* gemischt und auf der Kohle ge-
glüht, verhalten sich die Sulfite wie die Sulfate.

4. Überschwefelsäure: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Persulfate.

Die Überschwefelsäure ist eine zweibasische, leicht zersetzliche Säure, die in ihren Reaktionen zum Teil Ähnlichkeit mit dem Wasserstoffsuperoxyd zeigt.

¹ Mit Stärkelösung, der etwas Jodsäurelösung zugesetzt ist, befeuchtes Papier.

a) Aus verdünnter *Kaliumjodidlösung* scheiden die Überschwefelsäure und die Persulfate allmählich Jod aus. Mit *Salzsäure* erwärmt, entwickeln sie Chlor.

* b) Aus *Manganosalzlösungen* fällen die Persulfate beim Kochen braunschwarzes Mangandioxydhydrat; bei Gegenwart von Silbersalzen in saurer Lösung wird violettrotes Permanganat gebildet. *Kaliumpermanganatlösung* wird durch Überschwefelsäure und Persulfate im Gegensatz zu Wasserstoffsperoxydlösung nicht entfärbt, wohl aber Indigolösung.

c) Beim Kochen der Lösung der Überschwefelsäure und der Persulfate findet unter Bildung von Schwefelsäure eine Entwicklung von Sauerstoff statt. *Bariumchloridlösung* ruft daher bei gewöhnlicher Temperatur in der Lösung der Persulfate keine Fällung hervor, wohl aber nach dem Kochen.

5. Schwefelwasserstoff, Schwefelmetalle, Sulfide.

Der Schwefelwasserstoff erfährt in wäßriger Lösung nur in geringem Umfange eine Ionisierung zu H^+H^- und S^{2-} (s. S. 9). Als Salze einer schwachen Säure werden daher die Alkalisulfide stark hydrolytisch, unter Bildung von Hydroxyd und Sulfhydrat, gespalten. Das Sulfidion S^{2-} vermag noch ein oder mehrere Schwefelatome anzulagern unter Bildung der Polysulfidionen S_n^{2-} . Unter dem Einfluß von Wasserstoffionen zerfallen diese in $(n-1) S$ und S^{2-} .

* a) Schwefelwasserstoff kennzeichnet sich durch den Geruch, durch die Braun- oder Schwarzfärbung von *Bleiacetatpapier* und durch die Violettfärbung von Filtrierpapier, das mit *ammoniakalischer Nitroprussidnatriumlösung* befeuchtet ist.

Zum Nachweis von sehr geringen Mengen Schwefelwasserstoff in wäßriger Lösung versetze man diese zunächst mit $\frac{1}{50}$ Volum rauchender Salzsäure, füge dann einige Körnchen *schwefelsauren p-Amidodimethylanilins* und, sobald letztere gelöst sind, noch 1—2 Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung zu. Infolge der Bildung von *Methylenblau* tritt nach Verlauf von 5—30 Minuten eine blaue Färbung ein.

* b) Mit *Salzsäure* entwickeln viele Sulfide, namentlich beim Erwärmen, *Schwefelwasserstoff*. Schwerlösliche Sulfide — sie sind stets gefärbt — geben diese Reaktion erst nach Zugabe von granuliertem Zink.

Beim Auflösen in Salpetersäure oder Königswasser geben schwerlösliche Sulfide häufig eine Abscheidung von Schwefel in Form zusammengeballter Massen oder gelber Tröpfchen.

* c) *Nitroprussidnatrium* färbt die Lösungen wasserlöslicher Sulfide blauviolett; Schwefelwasserstoff ruft keine Färbung hervor; sie tritt ein nach Zusatz von Ammoniak.

d) Im *Glühröhrchen* erhitzt, geben viele Metallsulfide, insbesondere die Polysulfide, ein Sublimat von Schwefel.

e) In einem schräg liegenden, an beiden Seiten offenen Röhrchen erhitzt, werden die Metallsulfide unter Bildung von Schwefel-dioxyd (vgl. S. 43) zersetzt.

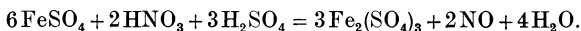
f) Mit wasserfreiem *Natriumkarbonat* gemischt und in der reduzierenden Lötrohrflamme auf *Kohle* erhitzt, verhalten sich die

Metallsulfide wie die Sulfate (Heparbildung). Schwefelwasserstoff und lösliche Sulfide schwärzen bei Gegenwart von Sauerstoff (Luft) an sich schon ein blankes Silberblech.

6. Salpetersäure: HNO_3 , Nitrate.

Die Salpetersäure ist eine starke einbasische Säure, die in wäßriger Lösung in die Ionen H' und NO_3' in weitem Umfange zerfällt.

* a) Gießt man zu dem in Wasser gelösten oder darin suspendierten Nitrate einen der Flüssigkeitsmenge gleichen Raumteil *konz. Schwefelsäure*¹ und überschichtet alsdann die heiße Mischung mit *Eisenvitriollösung*, so macht sich an der Berührungsfläche entweder sofort oder nach einiger Zeit eine braune Zone (Verbindung von Stickoxyd: NO , mit Ferrosulfat) bemerkbar.



b) Die mit Schwefelsäure stark angesäuerte Nitratlösung entfärbt *Indigolösung* bei längerem Erwärmen.

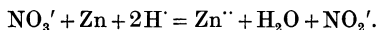
* c) Mit einem gleichen Raumteil *Brucinlösung* (1 Teil Brucin, 2 Teile verdünnter Schwefelsäure, 100 Teile Wasser) gemischt und mit chemisch reiner *konz. Schwefelsäure* unterschichtet, rufen Nitrate an der Berührungsfläche eine schön rote, jedoch wenig beständige Zone hervor.

* d) Mit etwas *Diphenylaminlösung* (1 Teil Diphenylamin in 100 Teilen reiner *konz. Schwefelsäure* gelöst) versetzt und mit chemisch reiner *konz. Schwefelsäure* unterschichtet, rufen schon Spuren von Nitraten an der Berührungsfläche eine sehr beständige blaue Zone hervor. Chloride bewirken auch hier eine Empfindlichkeitssteigerung.

* e) Beim Erwärmen der Nitrate mit Natronlauge und Zinkfeile findet Entwicklung von *Ammoniak*: NH_3 , statt.



f) Mit feingeraspeltem *Zink* gibt Salpetersäure oder mit verdünnter Schwefelsäure angesäuertes Nitrat salpetrige Säure, kenntlich durch die Blaufärbung zugefügter Kaliumjodidstärke-lösung (s. unten 7b).



g) Mit *Nitronlösung* (1 Teil käufliches Nitron und 9 Teile 5proz. Essigsäure) geben Nitrate eine weiße Fällung von Nitronnitrat, das in langen Nadeln und Nadelbüscheln kristallisiert. Nitrite, Bromide, Jodide, Chlorate und Perchlorate können die Reaktion stören.

h) Auf *Kohle* in der Lötrohrflamme erhitzt, verpuffen die Nitrate.

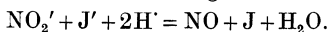
¹ Die Empfindlichkeit der Reaktion wird gesteigert, wenn man vor dem Zusatz der Eisenvitriollösung einen Tropfen Salzsäure hinzugibt.

7. Salpetrige Säure: HNO_2 , Nitrite.

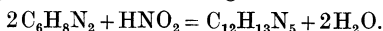
Die salpetrige Säure ist eine schwache einbasische Säure, die in wäßriger Lösung die Ionen H^+ und NO_2^- bildet; sie zerfällt leicht in H_2O und N_2O_3 , bzw. dessen weitere Zersetzungsprodukte.

a) Die Nitrite liefern ebenfalls die im vorstehenden angegebenen Nitratreaktionen, nur tritt im Gegensatz zu Salpetersäure die Reaktion a) mit Eisenvitriollösung schon beim Ansäuern mit verdünnter Essigsäure ein. Reaktion c) mit Brucin wird von völlig nitratfreiem Nitrit nicht gegeben.

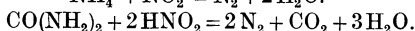
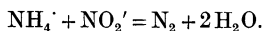
* b) *Kaliumjodidstärkelösung* (1 g jodsäurefreien Kaliumjodids, 500 g dünner Stärkelösung) wird in der durch Schwefelsäure angesäuerten Nitritlösung sofort oder doch innerhalb einiger Sekunden blau gefärbt.



* c) *Metadiamidobenzollösung* (1 Teil salzsauren Metadiamidobenzols: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$ in 100 Teilen Wasser frisch gelöst) verursacht sofort oder nach wenigen Minuten eine gelbe bis braune Färbung in der mit Schwefelsäure angesäuerten Nitritlösung.



d) In *schwachsaurer Lösung* werden Nitrite beim Kochen mit überschüssiger Ammoniumchloridlösung oder Harnstoff unter Stickstoffentwicklung zersetzt. (Nachweis von Salpetersäure neben salpetriger Säure.)



* e) Wäßrige *Antipyrinlösung* gibt mit angesäuerter Nitritlösung eine grüne Färbung von Nitrosoantipyrin.

8. Phosphorsäure: H_3PO_4 , Phosphate¹.

Die Phosphorsäure ist in wäßriger Lösung in Wasserstoffionen und H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} und sehr wenig PO_4^{3-} dissoziiert. Diese drei Arten von Anionen stehen miteinander im Gleichgewicht. Bei den Reaktionen der Phosphate kommen nur die dreiwertigen Anionen (PO_4^{3-}) in Betracht.

¹ Pyrophosphorsäure: $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, Pyrophosphate; Metaphosphorsäure: HPO_3 , Metaphosphate.

Pyro- und Metaphosphorsäure zerfallen durch Wasser in H^+ -Ionen und in Anionen, deren Reaktionen von denen des Phosphatanions (PO_4^{3-}) abweichen.

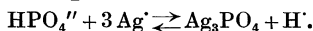
a) *Silbernitrat* ruft in der neutralen Lösung der Pyro- und Metaphosphate einen weißen Niederschlag hervor, löslich in Ammoniak und in Salpetersäure.

b) Salpetersäurehaltige *Ammoniummolybdatlösung* ruft, im Überschuß angewendet, in Pyro- und Metaphosphatlösungen zunächst keine Fällung hervor; letztere tritt erst beim Stehen der Mischung allmählich ein, infolge einer Umwandlung der Pyro- und Metaphosphorsäure in Phosphorsäure.

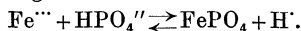
c) *Eiweißlösung* wird durch freie Phosphorsäure und Pyrophosphorsäure nicht gefällt, wohl aber durch freie Metaphosphorsäure.

d) *Magnesiumsulfat* ruft in der mit Salmiaklösung und Ammoniak versetzten, verdünnten Lösung der Pyro- und Metaphosphorsäure, bzw. deren Salze, in der Kälte keinen Niederschlag hervor.

* a) *Silbernitrat* erzeugt in neutralen Phosphatlösungen, bzw. in der mit Ammoniak neutralisierten Phosphorsäurelösung einen gelben Niederschlag von *Silberphosphat*: Ag_3PO_4 , farblos löslich in Ammoniak und in Salpetersäure.

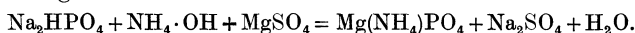


b) *Eisenchlorid* fällt in neutralen Phosphatlösungen gelblich-weißes *Ferriphosphat*: FePO_4 , löslich in Salzsäure und in überschüssigem Eisenchlorid, unlöslich in Essigsäure.



c) *Blei-, Barium-, Calcium-* und andere Metallsalze geben mit neutralen Phosphatlösungen Niederschläge, die in Salzsäure und Salpetersäure löslich sind.

* d) *Magnesiumsulfat* ruft in der mit Salmiaklösung und Ammoniak versetzten Phosphatlösungen sofort oder nach einiger Zeit eine Fällung von kristallinischem *Ammonium-Magnesiumphosphat*: $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, hervor (s. a. S. 18); der Niederschlag ist in Essigsäure löslich.



* e) Salpetersäurehaltige *Ammoniummolybdatlösung* ruft *im Überschuß angewendet* in salpetersäurehaltiger Phosphat- oder Phosphorsäurelösung bei gewöhnlicher Temperatur allmählich einen gelben, körnig-kristallinischen Niederschlag von *Ammoniumphosphomolybdat* hervor: $[(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 + 12\text{MoO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}]$ (vgl. Arsensäure).

e) Durch Kochen mit Mineralsäuren, sowie durch Schmelzen mit Soda werden Pyro- und Metaphosphorsäure, sowie deren Salze, in Phosphorsäure bzw. Phosphate verwandelt.

Phosphorige Säure: H_3PO_3 , Phosphite; Unterphosphorige Säure: H_3PO_2 , Hypophosphite.

Die phosphorige Säure ist eine schwache zweibasische Säure; in ihrer wäßrigen Lösung sind vornehmlich die Ionen H' und $(\text{H}_2\text{PO}_3)'$ enthalten. Die phosphorige Säure scheidet aus Quecksilberchloridlösung allmählich weißes Quecksilberchlorür: Hg_2Cl_2 (Kalomel), aus Silbernitratlösung grauschwarzes metallisches Silber aus. Kaliumpermanaganatlösung wird durch phosphorige Säure entfärbt.

Bei starkem Erhitzen zerfällt die phosphorige Säure in Phosphorsäure und brennbaren Phosphorwasserstoff: PH_3 .

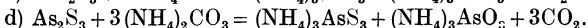
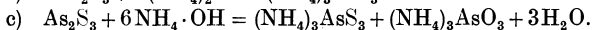
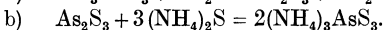
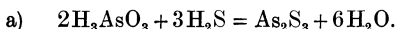
Die unterphosphorige Säure ist eine schwache einbasische Säure, die in ihrer wäßrigen Lösung die Ionen H' und $(\text{H}_2\text{PO}_2)'$ enthält. Die unterphosphorige Säure und die Hypophosphite verhalten sich ähnlich wie die phosphorige Säure; sie haben ebenfalls stark reduzierende Eigenschaften, doch geben die Hypophosphite in neutraler Lösung mit Bariumchlorid keine Fällung.

Durch Kochen mit Salpetersäure werden die phosphorige und die unterphosphorige Säure in Phosphorsäure verwandelt.

9. Arsenige Säure: H_3AsO_3 , bzw. $HAsO_2$, Arsenite.

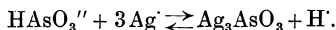
Die elektrolytische Dissoziation der arsenigen Säure ist nur sehr gering. In wäßriger Lösung verhält sie sich sowohl wie eine schwache dreibasische Säure: H_3AsO_3 , als auch wie eine schwache einbasische Säure: $HAsO_2$. Die Lösung der arsenigen Säure scheint die Ionen H^+ und $H_2AsO_3^+$ sowie H^- und AsO_2^- zu enthalten. Die arsenige Säure zerfällt leicht in H_2O und As_2O_3 . Die Alkaliarsenite erleiden durch Wasser eine hydrolytische Spaltung: alkalische Reaktion. Durch starke Säuren werden As^{3+} -Ionen gebildet.

* a) *Schwefelwasserstoff* ruft in der wäßrigen Lösung der arsenigen Säure und der Arsenite zunächst nur eine gelbe Färbung hervor; ein Zusatz von Salzsäure bewirkt jedoch sofortige Abscheidung von gelbem *Arsensulfid*: $As_2S_3^{a)}$, unlöslich in Salzsäure, löslich in Ammoniumsulfid^{b)}, Ammoniak^{c)} und Ammoniumkarbonatlösung^{d)}.



Salzsäure scheidet aus diesen Lösungen wieder gelbes Arsen-sulfid aus.

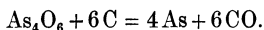
* b) *Silbernitrat* bewirkt in der wäßrigen Lösung der arsenigen Säure keine Fällung, fügt man aber vorsichtig tropfenweise Ammoniak zu, so entsteht ein gelber Niederschlag von *Silberarsenit*: Ag_3AsO_3 , der in überschüssigem Ammoniak und in Salpetersäure farblos löslich ist. Beim Überschichten der silbernittrathaltigen Mischung mit verdünntem Ammoniak bildet sich eine gelbe Zone von *Silberarsenit*.



c) Kocht man die ammoniakalische Lösung des Silberarsenits längere Zeit, unter Ersatz des entweichenden Ammoniaks, so findet, unter Abscheidung von metallischem Silber, Bildung von *Arsensäure* statt. Das Filtrat liefert daher nach der Neutralisation mit Salpetersäure mit Silbernitratlösung einen rotbraunen Niederschlag von *Silberarsenat*: Ag_3AsO_4 .

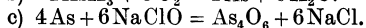
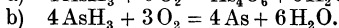
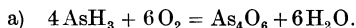
d) Erwärmt man eine genügend salzsaure Lösung von Arsen-trioxyd oder eines Arsenits auf einem blanken *Kupferbleche*, so entsteht ein grauer, stahlglänzender Fleck von *Kupferarsenid*. Beim Erhitzen des gewaschenen und getrockneten Bleches in einem Glühröhrchen entstehen *Oktäeder* von Arsen-trioxyd. (*Reinsche Reaktion*).

* e) Wird der Dampf des Arsen-trioxyd in einem Glühröhrchen über einen glühenden *Kohlesplitter* getrieben, so bildet sich ein braunschwarzer glänzender Spiegel von *Arsen*.

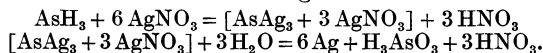


* f) Zink und verdünnte Schwefelsäure erzeugen (im Marsh-schen Apparate) *Arsenwasserstoff*: AsH_3 . Das entweichende, durch

Calciumchlorid getrocknete Gas verbrennt mit bläulich-weißer Flamme zu Arsenitrioxyd^{a)}. Kühlt man jedoch die Flamme durch Hineinhalten einer Porzellanschale ab, so beschlägt letztere mit einem braunschwarzen Flecke von *Arsen*^{b)}, der sich in Natriumhypochloritlösung^{c)} leicht auflöst (Unterschied vom Antimon, s. S. 38).

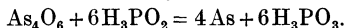


* g) Kommt der durch chemisch reines (S-, As-, Sb- und P-freies) Zink und verdünnte Schwefelsäure (im Reagenzglas) erzeugte *Arsenwasserstoff* mit konz. Silbernitratlösung (1 : 1), von der ein Tropfen auf einen Streifen Filtrierpapier gebracht ist, in Berührung, so färbt sich der Tropfen nach kürzerer oder längerer Zeit gelb: $[\text{AsAg}_3 + 3 \text{ AgNO}_3]$. Beim Befeuchten des gelben Fleckes mit einem Tropfen Wasser tritt Schwarzfärbung: Ag, ein (*Gutzeitische Reaktion*). Quecksilberbromidpapier gibt unter gleichen Bedingungen eine rotbraune Färbung.

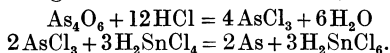


Entwickelt man den Wasserstoff aus alkalischer Lösung (Al + NaOH), so geben nur Arsen-3-Verbindungen Arsenwasserstoff (Unterschied von Arsensäure).

* h) Natriumhypophosphitlösung¹ (3 Vol.) erzeugt in der Lösung der arsenigen Säure oder der Arsenite (1 Vol.), nach viertelstündigem Erhitzen im siedenden Wasserbade, eine Abscheidung von braunen Flocken bzw. eine Braunfärbung (Arsen).



* i) *Bettendorffsches Reagens*² (3 Vol.) ruft in der salzsauren Lösung der arsenigen Säure oder der Arsenite (1 Vol.) nach einstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur eine Braunfärbung bzw. eine Abscheidung von braunen Flocken (*Arsen*) hervor



k) Über das Verhalten auf der *Kohle* s. S. 37.

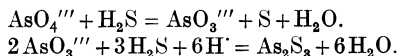
10. Arsensäure: H_3AsO_4 , Arsenate.

Die Arsensäure zeigt ein ähnliches Verhalten wie die Phosphorsäure (s. S. 46); sie ist jedoch noch schwächer als jene.

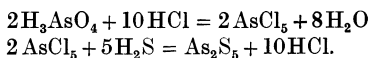
¹ Eine Lösung von 20,0 Natriumhypophosphit ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) in 40 ccm Wasser läßt man in 180 ccm rauchende Salzsäure einfließen. Nach dem Absetzen gießt man die farblose Lösung von den ausgeschiedenen Kochsalzkristallen klar ab.

² Lösung von 5 Teilen Zinnchlorür in 1 Teil Salzsäure, die vollständig mit Chlorwasserstoff gesättigt ist; spez. Gewicht mindestens 1,9.

* a) *Schwefelwasserstoff* ruft in der Lösung der Arsensäure oder der mit Salzsäure schwach angesäuerten Lösung der Arsenate zunächst keinen Niederschlag hervor, erst bei längerem Stehen findet unter Abscheidung von Schwefel eine Reduktion der Arsensäure zu arseniger Säure statt, die dann rasch als *Arsen-trisulfid* gefällt wird. Beim Erwärmen geht die Reduktion und Abscheidung von Trisulfid rascher vor sich.

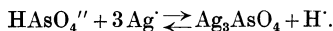


Wirkt Schwefelwasserstoff im raschen Ströme auf Arsensäure ein, so entsteht As_2S_5 , jedoch ausschließlich nur, wenn die Lösung viel freie Salzsäure enthält und durch Eis abgekühlt wird.



Leitet man Schwefelwasserstoff in der Wärme in stark salzsaure Arsensäurelösung oder in die saure Lösung von Arsenaten, so fällt ein Gemisch von Schwefel, Tri- und Pentasulfid aus.

* b) *Silbernitrat* fällt aus der Lösung neutraler Arsenate rotbraunes *Silberarsenat*: Ag_3AsO_4 , farblos löslich in Ammoniak und in Salpetersäure. Saure Lösungen sind mit verdünntem Ammoniak zu überschichten.



* d) *Magnesiumsulfat* fällt aus ammoniakalischer, Ammoniumchlorid enthaltender Lösung der Arsensäure oder der Arsenate sofort oder nach einiger Zeit weißes, kristallinisches *Ammonium-Magnesiumarsenat*: $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{AsO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$. Der Niederschlag zeigt die gleichen Kristallformen wie Ammonium-Magnesiumphosphat, s. S. 18.



Arsenige Säure oder Arsenite werden hierdurch *nicht* gefällt.

* e) Salpetersäurehaltige *Ammoniummolybdatlösung* ruft im *Überschusse angewendet* erst bei gelindem Erwärmen (40—50°) in salpetersäurehaltiger Arsensäurelösung die Abscheidung eines gelben kristallinischen Niederschlages hervor $[(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4 + 12 \text{MoO}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}]$. In der Kälte tritt keine Ausscheidung ein (vgl. Phosphorsäure).

f) Auf *Kupferblech*, im *Marshschen Apparate*, bei der *Gutzeit-schen Reaktion*, gegen Natriumhypophosphitlösung, mit *Bettendorffschem Reagens* und auf *Kohle* verhält sich die Arsensäure wie die arsenige Säure.

11. Borsäure: H_3BO_3 , Borate.

Die Borsäure ist eine sehr schwache Säure, deren Salze beim Auflösen hydrolytisch gespalten werden: alkalische Reaktion. Die Borsäure bildet

unter Wasserabspaltung Polyborsäuren, z. B. $H_2B_4O_7$, deren Anion B_4O_7'' bei den wichtigeren Boraten in Betracht kommt.

* a) Versetzt man feste Borsäure oder Borate (Lösungen sind zuvor einzudampfen) in einem trockenen Reagensglase mit *Methylalkohol* (3 Vol.) und *konz. Schwefelsäure* (1 Vol.), erhitzt zum Sieden und entzündet die entweichenden Dämpfe, so erscheint eine grün gefärbte bzw. grünesäumte Flamme¹, bedingt durch Borsäuremethylester.

* b) Taucht man *Curcumapapier* in die *salzsäurehaltige* Lösung eines Borats oder die der Borsäure, so nimmt es beim Trockenwerden eine braunrote Färbung an. Betupft man dieses trockene, gebräunte Papier mit Ammoniak oder mit verdünnter Natronlauge, so färbt sich diese Stelle grünschwarz. Sodalösung von 5 vH ruft eine blaugrüne Färbung hervor.

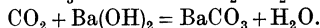
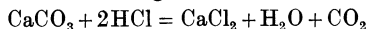
Verdampft man die salzsäurehaltige Borsäure- oder Boratlösung, nach Zusatz von etwas Oxalsäure und einigen Tropfen Curcumatinktur, im Wasserbade zur Trockne, so ist der Rückstand schön rot gefärbt. Alkohol und Äther lösen den gebildeten Farbstoff mit schön roter Farbe. Ammoniak färbt den Verdunstungsrückstand des ätherischen Auszuges blau.

c) *Calcium-, Barium-, Silber-, Blei-, Eisen-, Quecksilbersalze* werden durch konz. Alkaliboratlösung gefällt. Die Niederschläge sind in Säuren und in Ammoniumsallösung löslich.

12. Kohlensäure: H_2CO_3 , Karbonate.

Die Kohlensäure ist nur eine schwache zweibasische Säure, die sehr leicht zu CO_2 und H_2O zerfällt. In wäßriger Lösung zerfällt sie in geringem Umfange in die Ionen H' und $[HCO_3]'$: der weitere Zerfall des Anions $[HCO_3]'$ in H' und $[CO_3]''$ ist außerordentlich gering.

* *Salzsäure, Salpetersäure* usw. treiben aus den Karbonaten bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erwärmen damit, unter Aufbrausen, *Kohlendioxyd*: CO_2 , aus. Das entwickelte Gas ist geruchlos; beim Einleiten in *Kalk-* oder *Barytwasser* oder in Berührung mit einem durch Barytwasser befeuchteten Glasstab, ruft es sofort eine weiße Trübung hervor.

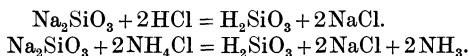


13. Kieselsäure: H_2SiO_3 , Silikate.

Die Kieselsäure liefert nur wenig H' -Ionen; die in Wasser löslichen Alkalisalze werden daher durch Wasser stark hydrolysiert, so daß die Lösungen OH' -Ionen enthalten und infolgedessen stark alkalisch reagieren.

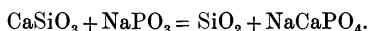
¹ Beim Einfüllen in das Reagensglas achte man darauf, daß der obere Rand des Reagensglasrandes frei von der Substanzprobe ist, da sonst eine Grünfärbung der Flamme durch Kupfer oder Thalliumsalze bedingt sein kann.

a) Die Lösungen der Alkalisilikate werden durch Säuren und durch Ammoniumchlorid zersetzt. Bei genügender Konzentration oder beim Eindampfen scheidet sich infolgedessen die Kieselsäure als gallertartige Masse ab.

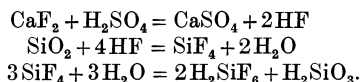


b) *Calcium-, Barium-, Blei- und Silbersalze* scheiden aus Alkalisilikatlösungen weiße Metallsilikate ab.

* c) Bringt man einen Silikatsplitter in die *Phosphorsalzperle* und glüht, so bleibt die Kieselsäure ungelöst (in Form eines Skelettes vom Habitus des Splitters). Feinst gepulverte Silikate eignen sich weniger.



* d) Wird eine Probe eines feinst gepulverten Silikates mit der gleichen Menge Flußspat in einem Blei- oder Platintiegel gemischt und mit konz. Schwefelsäure gelinde erwärmt, so entsteht *Siliciumfluorid*, SiF_4 , das einen Wassertropfen, der an einem mit Siegelack überzogenen Glasstab hängt, infolge Abscheidung von Kieselsäure trübt. Bei geringen Kieselsäuremengen entsteht nur eine vorübergehende Trübung.



* e) Gibt man in einen Blei- oder Platintiegel, den man durch Einstellen in Wasser kühlt, einige Kubikzentimeter konz. Schwefelsäure, fügt einige Tropfen einer kalt gesättigten Kaliumfluoridlösung hinzu und trägt nach Aufhören der Gasentwicklung ein trockenes, fein gepulvertes Silikat oder Kieselsäureanhydrid ein, so entwickelt sich ein Schaum von Gasblasen (SiF_4). Schaumprobe.

* f) Lösliche Silikate ergeben mit überschüssiger salpetersaurer Ammonmolybdatlösung beim Erwärmen eine gelbe Lösung. Gleichzeitig vorhandene Phosphorsäure gibt einen gelben Niederschlag, weshalb in diesem Fall die Farbe des klaren Filtrats zu beobachten ist. Ist bei sehr geringen Kieselsäuremengen die Gelbfärbung nur sehr schwach, so versetze man mit etwa einem Drittel Volumen festen Natriumazetats und gebe nach dem Umschütteln Benzidinazetat¹ hinzu. Kieselsäure bewirkt einen blauen Niederschlag oder eine blaue Färbung. Bei Gegenwart von Phosphorsäure ist diese erst vollständig auszufällen und das klare Filtrat zu verwenden.

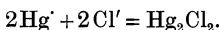
¹ F. Feigl, 0,5 g Benzidin werden in 10 cem Eisessig gelöst und auf 100 cem verdünnt.

14. Chlorwasserstoff: HCl, Chloride.

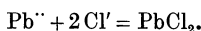
Chlorwasserstoff ist in wäßriger Lösung eine starke einbasische Säure, die in großem Umfange die Ionen H' und Cl' liefert.

* a) *Silbernitrat* veranlaßt eine weiße, käsige, am Licht violett werdende Fällung von *Silberchlorid*: AgCl. Dieser Niederschlag ist unlöslich in Salpetersäure, löslich in Ammoniak-, Ammoniumkarbonat-, Kaliumcyanid- und Natriumthiosulfatlösung (vgl. S. 32).

b) *Mercuronitratlösung* fällt weißes, in verdünnten Säuren unlösliches *Quecksilberchlorür*: Hg₂Cl₂.



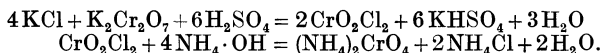
c) *Bleiacetat* fällt weißes, kristallinisches, in kaltem Wasser schwer lösliches, in viel kochendem Wasser lösliches *Bleichlorid*.



d) Mit *Mangandioxyd* und *konz. Schwefelsäure* erwärmt, entwickeln die Chloride freies *Chlor*, kenntlich am Geruch und an der Blaufärbung des Kaliumjodidstärkepapiers.



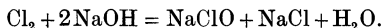
* e) Mit *Kaliumdichromat* (1 Teil) und *konz. Schwefelsäure* (3 Teile) in einer Retorte destilliert, liefern die Chloride (1 Teil) ein dunkel rotbraunes, öliges Destillat von *Chromylchlorid*: CrO₂Cl₂; fügt man zu dem Destillate Ammoniak im Überschusse, so löst sich das Chromylchlorid mit gelber Farbe zu *Ammoniumchromat*: (NH₄)₂CrO₄ (Unterschied von den Bromiden). Bei Gegenwart größerer Mengen Jodid geht statt Chromylchlorid freies Chlor über. Bei Anwesenheit von Jodid versagt daher die vorstehende Reaktion, ebenso bei Gegenwart von Silber und Quecksilber.



15. Unterchlorige Säure: HClO, Hypochlorite.

Die unterchlorige Säure ist eine schwache einbasische Säure, die in wäßriger Lösung in geringem Umfange die Ionen H' und ClO' liefert.

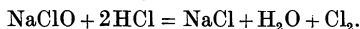
Die *Hypochlorite* sind gewöhnlich infolge ihrer Bereitungsweise: Einwirkung von Chlor auf basische Hydroxyde, mit den entsprechenden *Chloriden* gemengt, z. B.:



a) *Silbernitrat* fällt infolge der leichten Zersetzbarkeit des zunächst gebildeten Silberhypochlorits: AgClO, nur *Silberchlorid*.

b) *Bleiacetat* erzeugt zunächst einen weißen Niederschlag von *Bleichlorid*: PbCl₂, der jedoch infolge der Bildung von *Bleidioxyd*: PbO₂, bald gelb und schließlich braun wird.

c) *Salzsäure* und andere Säuren entwickeln freies *Chlor*, kenntlich am Geruch und an der Blaufärbung des Kaliumjodidstärkepapiers.



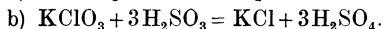
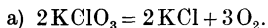
d) *Lackmus-* und *Indigolösung* werden allmählich entfärbt.

* e) Aus *Kaliumjodidlösung* wird durch Hypochlorite in *sodaalkalischer Lösung* Jod in Freiheit gesetzt. (Charakteristisch.)

16. Chlorsäure: HClO_3 , Chlorate.

Die Chlorsäure ist eine einbasische Säure, welche in wäßriger Lösung die Ionen H^+ und ClO_3^- liefert. Die Chlorationen ClO_3^- geben mit Silberionen keinen Niederschlag.

* a) *Silbernitrat* ruft keine Fällung hervor, wird das Chlorat jedoch vorher geglüht^{a)} oder in Lösung durch schweflige Säure reduziert^{b)}, so wird durch das gebildete Chlorid Silberchlorid: AgCl , gefällt.



b) Durch *Salzsäure* werden die Chlorate, besonders in der Wärme, unter Entwicklung von *Chlor*, zersetzt, kenntlich an der grünlich-gelben Färbung, am Geruch und an der Blaufärbung von Kaliumjodidstärkepapier.



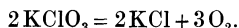
c) *Konz. Schwefelsäure* löst die festen Chlorate, schon in sehr geringer Menge mit rotbrauner Farbe und unter Bildung von explosiblem grünlichem *Chlordioxydgas*.



d) Mit der gleichen Menge *Zucker* vorsichtig gemischt, verpuffen die festen Chlorate mit großer Heftigkeit, wenn das Gemisch mit einem Tropfen *konz. Schwefelsäure* befeuchtet wird.

e) Auf glühende *Kohle* gestreut, verpuffen die Chlorate mit Heftigkeit.

f) Im Glühröhrchen erhitzt, entwickeln die Chlorate Sauerstoff, kenntlich an der Wiederentzündung eines glimmenden Hölzchens.



g) *Lackmus-* und *Indigolösung* werden erst dann durch Chlorate entfärbt, wenn die Lösung mit Salzsäure erwärmt wird.

17. Überchlorsäure: HClO_4 , Perchlorate.

Die Überchlorsäure ist eine sehr starke, in wäßriger Lösung beständige, einbasische Säure, die gelöst die Ionen H^+ und ClO_4^- liefert. Die Perchlorationen ClO_4^- geben mit Silberionen keinen Niederschlag.

a) *Silbernitrat* ruft keine Fällung hervor; wird das Perchlorat jedoch vorher geglüht, so wird durch das hierdurch gebildete Chlorid Silberchlorid AgCl , gefällt.

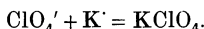


b) *Salzsäure*, *schweflige Säure*, *Schwefelwasserstoff* und *Jodwasserstoff* wirken auf die Überchlorsäure und die Perchlorate nicht ein.

c) *Konz. Schwefelsäure* löst die festen Perchlorate ohne Färbung (Unterschied von den Chloraten).

d) Im Glühröhrchen stark erhitzt, entwickeln die Perchlorate Sauerstoff, kenntlich an der Wiederentzündung eines glimmenden Hölzchens.

* e) *Kaliumsalze* rufen in der nicht zu verdünnten Lösung der Überchlorsäure einen kristallinischen, in der Hitze löslichen Niederschlag von *Kaliumperchlorat*: KClO_4 , hervor.



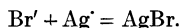
* f) *Methylenblaulösung* von 0,5 vH bewirkt in verdünnter Perchloratlösung nach einiger Zeit eine kristallinische, violett gefärbte, bronzegänzende Fällung von Methylenblauerperchlorat (Unterschied von den Chloraten). *Jodide* und *Persulfate* zeigen ein ähnliches Verhalten.

g) Auf Kohle erhitzt, verpuffen die Perchlorate.

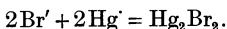
18. Bromwasserstoff: HBr, Bromide.

Die Bromwasserstoffsäure ist eine starke einbasische Säure, die in wäßriger Lösung die Ionen H' und Br' in beträchtlichem Umfang enthält.

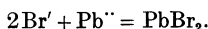
* a) *Silbernitrat* fällt gelbliches, in Salpetersäure unlösliches, in Ammoniak schwerer als Silberchlorid lösliches *Silberbromid*; von Ammoniumkarbonatlösung wird das Silberbromid sehr wenig, von Natriumthiosulfat- und Kaliumcyanidlösung leicht gelöst (vgl. S. 32).



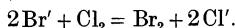
b) *Mercuronitrat* scheidet gelblichweißes *Mercurobromid*: Hg_2Br_2 , aus.



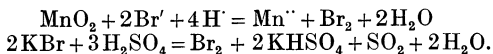
c) *Bleiacetat* fällt weißes, kristallinisches, in Wasser sehr schwer lösliches *Bleibromid*: PbBr_2 .



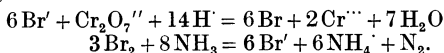
* d) *Chlorwasser* scheidet aus Bromiden freies *Brom* aus, das sich in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform mit braunroter Farbe löst. Ein Überschuß des Chlorwassers verwandelt das Brom in weingelbes *Chlorbrom* (BrCl).



e) *Mangandioxyd* und *konz. Schwefelsäure*, ebenso *konz. Salpetersäure* oder *konz. Schwefelsäure* machen aus den Bromiden *Brom* frei, kenntlich am Geruch, der braunen Farbe und an der Bläuung von Kaliumjodidstärkepapier.



f) Mit *Kaliumdichromat* und *konz. Schwefelsäure* destilliert, liefert die Bromide ein braunes chromfreies Destillat von *Brom*; auf Zusatz von Ammoniak verschwindet daher die Färbung (vgl. 14e, S. 53).



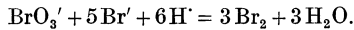
19. Bromsäure: HBrO_3 , Bromate.

Die Bromsäure ist eine einbasische, in wäßriger Lösung die Ionen H' und BrO_3' liefernde Säure.

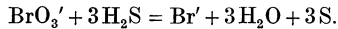
a) *Silbernitrat* scheidet weißes, in Salpetersäure schwer, in Ammoniak leicht lösliches *Silberbromat*: AgBrO_3 , ab.

b) *Mercuronitrat* erzeugt sofort einen weißen Niederschlag, wogegen *Bariumchlorid* und *Bleiacetat* nur in konz. Bromatlösung, und zwar erst nach längerem Stehen, eine kristallinische Abscheidung hervorrufen.

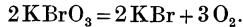
c) Verdünnte Säuren scheiden aus Bromatlösung bei Gegenwart von Bromiden Brom aus.



* d) Reduktionsmittel, z. B. *Schwefelwasserstoff* oder *schweflige Säure* in saurer Lösung, führen in Bromide über.



e) Beim Glühen liefern die Bromate im allgemeinen Bromid und Sauerstoff.

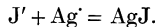


f) Auf der Kohle erhitzt, verpuffen die Bromate.

20. Jodwasserstoff: HJ, Jodide.

Die Jodwasserstoffsäure ist eine starke einbasische Säure, die in wäßriger Lösung die Ionen H' und J' in beträchtlichem Umfange enthält.

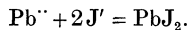
* a) *Silbernitrat* scheidet gelbes, in Salpetersäure, in Ammoniak und in Ammoniumcarbonatlösung unlösliches, in Natriumthiosulfat- und in Kaliumcyanidlösung lösliches (vgl. S. 32) *Silberjodid*: AgJ , ab.



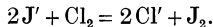
b) *Mercuronitratlösung* fällt grüngelbes, in überschüssiger Kaliumjodidlösung unter Abscheidung von Quecksilber farblos lösliches *Mercurojodid*: Hg_2J_2 (vgl. S. 31).

c) *Quecksilberchlorid* scheidet scharlachrotes, in einem Überschusse von Kaliumjodid- und von Quecksilberchloridlösung farblos lösliches *Quecksilberjodid*: HgJ_2 , ab, s. S. 30.

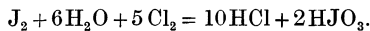
d) *Bleiacetat* fällt gelbes *Bleijodid*: PbJ_2 .



* e) *Chlorwasser* gibt Jodausscheidung, in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform mit violetter Farbe löslich.

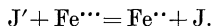


Durch einen Überschuß von Chlorwasser wird die violette Lösung entfärbt infolge Oxydation des Jods zu farbloser Jodsäure.

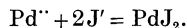


f) *Mangandioxyd* oder *Kaliumdichromat* und *Schwefelsäure*, *Bromwasser*, konz. *Salpetersäure*, konz. *Schwefelsäure* scheiden aus den Jodiden *freies Jod* ab. (Blaufärbung von Stärkelösung oder Violettärbung von Chloroform.)

g) *Ferrisalze* scheiden aus angesäuerter Lösung der Jodide *Jod* ab (Unterschied von den Bromiden).



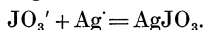
* h) *Palladiumchlorür* erzeugt einen schwarzen Niederschlag von *Palladiumjodür*: PdJ_2 .



21. Jodsäure: HJO_3 , Jodate.

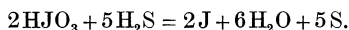
Die Jodsäure ist eine einbasische, in wäßriger Lösung die Ionen H^+ und JO_3^- liefernde Säure.

* a) *Silbernitrat* scheidet weißes, in Salpetersäure schwer, in Ammoniak leicht lösliches *Silberjodat*: AgJO_3 , ab.



b) *Bariumchlorid*, *Bleiacetat* und *Mercuronitrat* erzeugen weiße, in Wasser wenig lösliche Niederschläge.

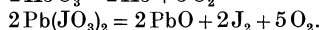
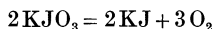
* c) *Schwefelwasserstoff* und *schweflige Säure* scheiden, in *geringer Menge* der Lösung der Jodsäure oder der angesäuerten Lösung der Jodate zugesetzt, *Jod* ab; auf Zusatz eines Überschusses dieser Reduktionsmittel verschwindet das abgeschiedene Jod wieder (vgl. 3, a, S. 43).



d) Bei Gegenwart von *Kaliumjodid* wird durch Zusatz von verdünnten starken und schwachen Säuren *Jod* abgeschieden: Braunfärbung; Blaufärbung auf Zusatz von Stärkelösung.



e) Beim Glühen zerfallen die Jodate in Jodid und Sauerstoff oder in Metalloxyd, Sauerstoff und Jod; die freie Jodsäure zerfällt hierbei in Jod und Sauerstoff.



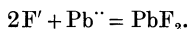
f) Auf Kohle erhitzt, verpuffen die Jodate.

22. Fluorwasserstoff: HF, Fluoride.

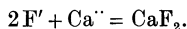
Die Fluorwasserstoffsäure: HF, ist eine mäßig starke Säure, in deren wäßriger Lösung ein Gleichgewicht besteht nach $2\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{F}_2$, so daß darin die Ionen HF_2^- , F_2^{--} und F^- neben H^+ -Ionen auftreten können.

a) *Silbernitrat* liefert mit löslichen Fluoriden keinen Niederschlag.

b) *Bleiacetat* fällt weißes, in Salpetersäure lösliches *Bleifluorid*: PbF_2 .

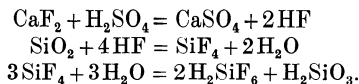


* c) *Bariumchlorid* fällt weißes, in Salzsäure nur mäßig lösliches *Bariumfluorid*: BaF_2 ; *Calciumchlorid* scheidet gallertartiges, in verdünnten Mineralsäuren schwierig lösliches *Calciumfluorid*: CaF_2 , ab.



* d) *Konz. Schwefelsäure* entwickelt aus den Fluoriden in der Wärme *Fluorwasserstoff*, der ein mit Wachs überzogenes Uhrglas, in das Schriftzeichen eingeritzt sind, an den freigelegten Stellen ätzt, so daß die Schriftzeichen nach Entfernung des Wachsüberzuges sichtbar sind. Ist Kieselsäure zugegen oder wird das Erhitzen in einem Reagensglase vorgenommen, so findet eine Entwicklung von Gasblasen (SiF_4) statt, die Ähnlichkeit mit Öltröpfchen zeigen. Eine Ätzwirkung besitzen diese jedoch nicht mehr. Hält man aber dicht über die Schwefelsäure einen mit Wasser

befeuchteten Glasstab¹, so findet eine Abscheidung von gallertartiger *Kieselsäure* statt.

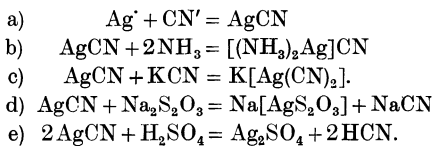


23. Cyanwasserstoff: HCN, Cyanide.

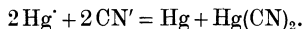
Der Cyanwasserstoff und die Cyanide bilden in wäßriger Lösung einwertige Anionen CN', die in ihrem Verhalten, namentlich gegen Silberionen, viel Ähnlichkeit mit dem der Halogene zeigen. Cyanwasserstoff ist eine sehr schwache Säure, schwächer als Kohlensäure.

Säuren entwickeln aus der Mehrzahl der Cyanide schon bei gewöhnlicher Temperatur Cyanwasserstoff, der sich durch den bittermandelölartigen Geruch kennzeichnet. Einige komplexe Cyanide, wie z. B. Quecksilbercyanid, werden erst beim Kochen mit Salzsäure unter Cyanwasserstoffentwicklung zersetzt.

* a) *Silbernitrat* fällt weißes, käsiges Silbercyanid: AgCN^{a)}, das unlöslich in Wasser und Salpetersäure, löslich in Ammoniak^{b)}, Kaliumcyanid^{c)} und Natriumthiosulfatlösung^{d)}, sowie in einem kochenden Gemische gleicher Raumteile konz. Schwefelsäure und Wasser^{e)} ist.

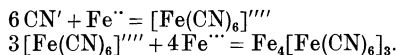


b) *Mercuronitrat* scheidet, besonders in der Wärme, graues *Quecksilber* ab.



c) *Bleiacetat* fällt weißes, in Salpetersäure lösliches *Bleicyanid*: Pb(CN)₂.

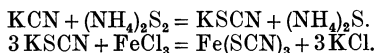
* d) Fügt man zu einer cyanwasserstoffhaltigen oder cyanidhaltigen Lösung zunächst Natronlauge, dann Ferrosulfatlösung, hierauf, nach gelindem Erwärmen, etwas Eisenchlorid und endlich Salzsäure im Überschusse, so verbleibt ein blauer Niederschlag von *Berlinerblau*: Fe₇(CN)₁₈, während das zunächst gefällte Eisenoxyduloxyd, besonders beim Erwärmen, wieder in Lösung geht.



* e) Mit *gelbem Ammoniumsulfid* im Wasserbade eingedampft, liefern die Cyanide *Rhodanide*; letztere kennzeichnen sich durch

¹ Zweckmäßig wird der Glasstab mit Siegelack überzogen.

die blutrote Färbung, die Ferrisalze in der mit Salzsäure angesäuerten Lösung des Verdampfungsrückstandes hervorrufen.

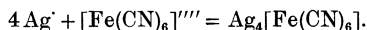


* f) Spuren von freier Cyanwasserstoffsäure lassen sich durch Kupferacetat-Benzidinacetatpapier¹ nachweisen, das sich durch Cyanwasserstoff sofort oder nach kurzer Zeit blau färbt. Man hält das Papier kurze Zeit über die angesäuerte Untersuchungslösung (sehr empfindlich).

24. Ferrocyanwasserstoff: $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, Ferrocyanide.

Der Ferrocyanwasserstoff und die wasserlöslichen Ferrocyanide bilden in wäßriger Lösung gelbgefärbte, vierwertige komplexe Ionen $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

* a) *Silbernitrat* fällt weißes, in verdünnter Salpetersäure unlösliches, in Ammoniak schwer lösliches, in Kaliumcyanid leicht lösliches *Silberferrocyanid*: $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Auch in einem siedenden Gemisch gleicher Raumteile konz. Schwefelsäure und Wasser ist das Silberferrocyanid löslich.



b) *Bleiacetat* scheidet weißes *Bleiferrocyanid*: $\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, das in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist, ab.

c) *Kupfersulfat* fällt rotbraunes, in Salzsäure unlösliches *Kupferferrocyanid*: $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

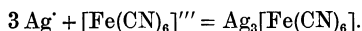
* d) *Ferrisalze* scheiden *Berlinerblau*: $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, ab (s. S. 26).

e) *Ferrosalze* rufen, wenn sie frei von Ferrisalzen sind, einen weißen, jedoch sich bald blaufärbenden Niederschlag hervor: $\text{FeK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ bzw. $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

25. Ferricyanwasserstoff: $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, Ferricyanide.

Der Ferricyanwasserstoff und die wasserlöslichen Ferricyanide bilden in wäßriger Lösung rotgelb gefärbte, dreiwertige komplexe Ionen $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

* a) *Silbernitrat* fällt braungelbes, in verdünnter Salpetersäure unlösliches, in Ammoniak- und in Kaliumcyanidlösung, sowie in einem siedenden Gemisch gleicher Raumteile konz. Schwefelsäure und Wasser lösliches *Silberferricyanid*: $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.



¹ Man bereite sich Kupferacetatlösung: 2,86 g Kupferacetat auf 1000 ccm, und Benzidinacetatlösung: 475 ccm gesättigte Benzidinacetatlösung aufgefüllt auf 1000 ccm, und bewahre beide Lösungen getrennt auf. Bei Bedarf werden gleiche Mengen beider Lösungen gemischt und mit dieser Mischung Filtrierpapier getränkt. Das Papier ist jedesmal frisch zu bereiten.

b) *Bleiacetat* ruft keine Fällung hervor; auf Zusatz von Ammoniak findet Abscheidung von gelbbraunem *basischem Bleiferricyanid* statt.

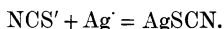
c) *Kupfersulfat* fällt grünelbes *Kupferferricyanid*: $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

* d) *Ferrosalze* scheiden *Turnbullsblau* ab (vgl. S. 25); *Ferrisalze* verursachen nur eine braunrote Färbung.

26. Rhodanwasserstoff: NCSH, Rhodanide.

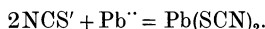
Der Rhodanwasserstoff und die wasserlöslichen Rhodanide bilden in wäßriger Lösung farblose einwertige Ionen NCS' .

* a) *Silbernitrat* fällt weißes, in verdünnter Salpetersäure unlösliches, in Ammoniak schwer lösliches *Silberrhodanid*: AgSCN .



In einem kochenden Gemisch gleicher Raumteile konz. Schwefelsäure und Wasser ist das Silberrhodanid löslich.

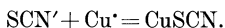
b) *Bleiacetat* fällt weißes *Bleirhodanid*: $\text{Pb}(\text{SCN})_2$.



* c) *Ferrisalze* bewirken eine blutrote, durch verdünnte Mineralsäure nicht verschwindende, meist beim Schütteln mit Äther in letzteren übergehende Färbung: sehr komplex zusammengesetzte Verbindungen (s. S. 26e).

d) *Ferrosalze* rufen, wenn sie frei von Ferrisalzen sind, keine Färbung hervor.

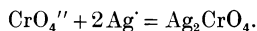
e) *Kupfersulfatlösung* bewirkt eine allmähliche Abscheidung von schwarzem *Kupferrhodanid* $\text{Cu}(\text{SCN})_2$, das beim Erwärmen mit schwefliger Säure in weißes Kuprorhodanid übergeht. Kupfersulfatlösung mit schwefliger Säure fällt sofort weißes Kuprorhodanid



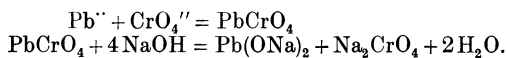
27. Chromsäure: H_2CrO_4 , Chromate.

Die Chromsäure und die wasserlöslichen Chromate bilden in wäßriger Lösung zweiwertige, gelb gefärbte Chromationen CrO_4'' und zweiwertige, rotgelb gefärbte Dichromationen $\text{Cr}_2\text{O}_7''$. Die Dichromationen gehen bei vielen Reaktionen unter dem Einflusse des Wassers in Chromationen über.

* a) *Silbernitrat* fällt rotes *Silberchromat*: Ag_2CrO_4 , löslich in Ammoniak und in erwärmter Salpetersäure.



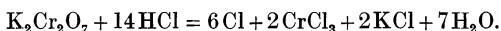
* b) *Bleiacetat* scheidet gelbes, in Salpetersäure und in Natronlauge lösliches, in Essigsäure unlösliches *Bleichromat*: PbCrO_4 , ab. Mit *Kalkwasser* gekocht, nimmt dieser Niederschlag infolge der Bildung von *Basisch-Bleichromat* eine rote Färbung an.



* c) *Bariumchlorid* fällt gelbes *Bariumchromat*: BaCrO_4 , unlöslich in Natronlauge und in Essigsäure, löslich in Salzsäure und Salpetersäure.

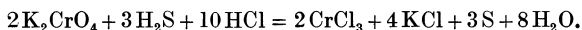
d) *Mercuronitrat* scheidet ziegelrotes, in erwärmter Salpetersäure lösliches *Mercurchromat*: Hg_2CrO_4 , ab.

e) Mit konz. Salzsäure erhitzt, entwickeln die Chromate *Chlor*; gleichzeitig entsteht eine grüne Lösung von *Chromichlorid*: CrCl_3 .

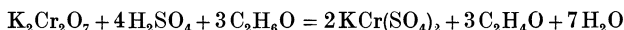


* f) *Wasserstoffsperoxyd* ruft, im Überschuß angewendet, in sehr verdünnter Chromsäurelösung oder Chromatlösung, die mit Schwefelsäure angesäuert ist, eine tief blaue Färbung hervor; beim Schütteln mit Äther wird letzterer intensiv blau gefärbt.

g) *Schwefelwasserstoff* reduziert die mit Salzsäure versetzte Chromatlösung unter Abscheidung von Schwefel zu grün gefärbtem *Chromisalz*.



h) *Alkohol* und *verdünnte Schwefelsäure* oder *Salzsäure* reduzieren beim Kochen die Chromate unter Grünfärbung zu *Chromisalzen*. In gleicher Weise wirken *schweflige Säure*, *Oxalsäure*, *Weinsäure*, *Zucker* usw.



* i) Angesäuerte Chromatlösungen geben mit Diphenylcarbazid-lösung (s. S. 18) eine blauviolette Färbung.

k) Vor dem Lötrohre und in der *Phosphorsalzperle* zeigen die Chromate die Reaktionen der Chromisalze (s. S. 21).

28. Ameisensäure: HCOOH , Formiate.

* a) *Quecksilberchlorid* ruft beim Erwärmen eine weiße Trübung von ausgeschiedenem *Quecksilberchlorür* hervor.

b) Fein verteiltes *gelbes Quecksilberoxyd* wird beim Erwärmen unter Kohlendioxydentwicklung grau gefärbt (Ausscheidung von Quecksilber).

c) *Silbernitrat* wird beim Erwärmen geschwärtzt.

d) Versetzt man eine Lösung von Ameisensäure mit 0,2 g Resorcin und unterschichtet mit 5 ccm konz. Schwefelsäure, so entsteht oberhalb der Schwefelsäureschicht ein orangefarbener Ring (s. auch Weinsäure und Oxalsäure).

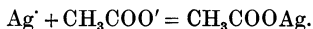
* e) Versetzt man 10 ccm einer verdünnten Ameisensäurelösung mit 5 ccm 25proz. Salzsäure und gibt unter Abkühlung 0,4 g Magnesiumspäne in kleinen Anteilen hinzu, so entsteht Formaldehyd. Nach 2stündiger Einwirkung des Magnesiums destilliert man 5 ccm ab, versetzt das Destillat mit 2 ccm Milch und 7 ccm 25proz. Salzsäure, die auf 100 ccm 0,2 ccm einer 10proz. Eisenchloridlösung enthält, und erhitzt 1 Minute lang zum Sieden.

War Ameisensäure vorhanden, so färbt sich die Mischung violett.

29. Essigsäure: CH_3COOH , Acetate.

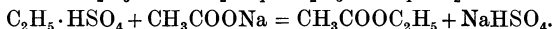
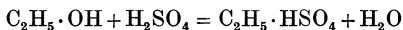
Die Essigsäure und die Acetate liefern in wäßriger Lösung einwertige Anionen $\text{CH}_3\text{COO}'$.

a) *Silbernitrat* ruft nur in konzentrierter Lösung der Essigsäure und der Acetate eine weiße, kristallinische Fällung von *Silberacetat*: CH_3COOAg , hervor; letzteres ist in viel Wasser löslich.

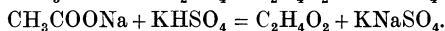
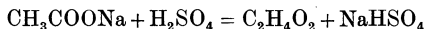


b) *Eisenchlorid* ruft in der Lösung der *neutralen* Acetate eine dunkelrote Färbung hervor, die auf Zusatz von Salzsäure verschwindet. Beim Kochen wird die dunkelrote Lösung entfärbt, indem sich *Basisch-Ferriacetat* als braunroter Niederschlag ausscheidet (s. S. 26f).

c) Mit *konz. Schwefelsäure* und *etwas Alkohol* erwärmt, entwickelt sich aus den Acetaten der Geruch nach *Essigester*: $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$. Wenig eindeutig.



* d) Mit *verdünnter Schwefelsäure* gelinde erwärmt oder mit *saurem Kaliumsulfat* im Mörser verrieben, entwickeln die Acetate den Geruch nach *Essigsäure*:



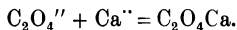
* e) *Arsentrioxyd* mit vollständig entwässertem Acetat und etwas wasserfreiem Natriumkarbonat im Glühröhrchen erhitzt, erzeugt giftiges *Kakodyloxyd* (Tetramethyldiarsin-oxyd): $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4\text{O}$, kenntlich an dem heftigen, unangenehmen Geruche.

f) Beim Glühen werden die Acetate meist ohne oder doch nur unter geringer Abscheidung von Kohle zersetzt; unter Entwicklung von Aceton: $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, zum Teil auch von Essigsäure, verbleiben hierbei Karbonate, Oxyde oder Metalle als Rückstand.

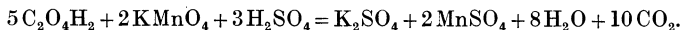
30. Oxalsäure: $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, Oxalate.

Die Oxalsäure und die wasserlöslichen Oxalate bilden in wäßriger Lösung ein- und zweiwertige Anionen $[\text{C}_2\text{HO}_4]'$ bzw. $[\text{C}_2\text{O}_4]''$. Die Oxalsäure zeigt, namentlich mit drei- und mehrwertigen Metallen, große Neigung zur Komplexbildung.

* a) *Lösliche Calciumsalze* fallen aus wäßriger, essigsaurer oder ammoniakalischer Lösung der Oxalsäure und der Oxalate weißes *Calciumoxalat*: $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$, löslich in Salzsäure und Salpetersäure, unlöslich in Essigsäure und in Ammoniumsalzlösung.



* b) *Kaliumpermanganat* wird von der Lösung der Oxalate in verdünnter Schwefelsäure bei 60—70° entfärbt unter Bildung von Kohlendioxyd.



c) Die meisten Metallsalze liefern mit Oxalsäure und den Oxalaten Niederschläge, die in stärkeren Mineralsäuren löslich sind.

* d) Versetzt man eine Lösung von Oxalsäure mit 0,2 g *Resorcin* und unterschichtet mit konz. Schwefelsäure, so entsteht nach einigen Minuten oberhalb der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten ein blauer Ring, der sich beim Erwärmen auf 60° verstärkt.

e) Durch konz. Schwefelsäure werden Oxalsäure und die Oxalate in der Wärme unter Entwicklung von Kohlendioxyd und brennbarem Kohlenoxyd, ohne Schwärzung zersetzt.

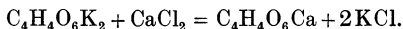


f) Beim Glühen werden die Oxalate unter Entwicklung von Kohlenoxyd, meist ohne erhebliche Schwärzung, in Karbonate verwandelt; einige Oxalate hinterlassen hierbei auch Metalloxyd oder Metall als Rückstand.

31. Weinsäure: $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, Tartrate.

Die Weinsäure und die Tartrate bilden in wäßriger Lösung ein- und zweiwertige Anionen $[\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6]'$ bzw. $[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6]''$. Sie bildet sehr stabile Komplexe besonders mit Kupfer, Eisen, Chrom und Aluminium. Die Gegenwart dieser Metalle kann daher die angeführten Fällungsreaktionen hindern.

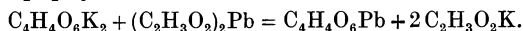
a) *Lösliche Calciumsalze* verursachen in Weinsäurelösung keine Fällung; letztere tritt jedoch ein, sobald die Weinsäure durch eine Base, z. B. Ammoniak, gesättigt wird. Die löslichen Tartrate geben daher mit Calciumsalzen direkt Fällungen von weißem *Calciumtartrat*: $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Ca}$. Das Calciumtartrat ist fast unlöslich in Wasser, im amorphen Zustande dagegen löslich in Essigsäure, Ammoniumchloridlösung, sowie kohlenstofffreier Kali- und Natronlauge.



b) *Kalkwasser* scheidet, wenn überschüssig zugesetzt, schon bei gewöhnlicher Temperatur *Calciumtartrat*: $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Ca}$, ab.

* c) *Kaliumacetatlösung*, scheidet aus Weinsäurelösung oder aus der mit Essigsäure angesäuerten Lösung eines Tartrats sofort oder nach einiger Zeit weißes, kristallinisches *Kaliumbitartrat*: $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{K}$, ab. In sehr verdünnten Lösungen tritt keine Fällung ein; Reiben der Gefäßwände, sowie Zusatz von Alkohol, befördern die Abscheidung.

d) *Bleiacetat* fällt weißes, in Salpetersäure und in Ammoniak lösliches *Bleitrat*: $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Pb}$.



e) *Silbernitrat* scheidet aus der Lösung der Tartrate, nicht dagegen aus der freien Weinsäure, weißes, in Salpetersäure und

in Ammoniak lösliches *Silbertrirat*: $C_4H_4O_6Ag_2$, ab. Filtriert man den Silberniederschlag ab, löst ihn in möglichst wenig Ammoniak und stellt das Reagenzglas in ein siedendes Wasserbad, so scheidet sich metallisches Silber, oft in Form eines Spiegels, ab.

f) Beim Erhitzen verkohlen Weinsäure und die Tartrate, unter Entwicklung eines charakteristischen Geruches nach Karamel.

* g) Versetzt man eine weinsäurehaltige Lösung mit 0,2 g *Resorcin* und unterschichtet mit 5 ccm konz. *Schwefelsäure*, so tritt beim vorsichtigen Erwärmen der *Schwefelsäure* etwas unterhalb der Berührungsfläche eine violettrote Färbung auf, die bei weiterem Erhitzen auf die gesamte konz. Schwefelsäure übergreift; Ameisensäure und Oxalsäure liefern ebenfalls Farbringe. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Ameisensäure und Oxalsäure liegen die entstehenden Farbringe oberhalb des Weinsäureringes in der wäßrigen Schicht, und zwar zu oberst der orangefarbene Ring der Ameisensäure, darunter der blaue Ring der Oxalsäure. Die Gegenwart von *Nitrat* und *Nitrit*, von Jodiden, Thiosulfaten und von oxydierenden Stoffen stört die Reaktion.

Über den Nachweis einiger anderer organischer Säuren s. S. 105ff.

Zweite Abteilung.

**Methode der qualitativen Untersuchung
von Substanzen,**

in welchen enthalten sind:

Wasser,	Gold,
Kalium,	Schwefel,
Natrium,	Schwefelsäure,
Lithium,	Salpetersäure,
Ammonium,	Phosphorsäure,
Calcium,	Borsäure,
Barium,	Kohlensäure,
Strontium,	Kieselsäure,
Magnesium,	Chlorwasserstoff,
Kobalt,	Bromwasserstoff,
Nickel,	Jodwasserstoff,
Aluminium,	Fluorwasserstoff,
Chrom,	Cyanwasserstoff,
Eisen,	Ferrocyanwasserstoff,
Zink,	Ferricyanwasserstoff,
Mangan,	Rhodanwasserstoff,
Silber,	Essigsäure,
Quecksilber.	Oxalsäure,
Blei,	Weinsäure,
Wismut,	Kohle,
Kupfer,	Schweflige Säure,
Cadmium,	Thioschwefelsäure
Arsen,	Salpetrige Säure,
Antimon,	Unterchlorige Säure,
Zinn,	Chlorsäure,
Platin,	Überchlorsäure,
	Ameisensäure, usw.

Bei der Ausführung einer qualitativen Analyse suche man sich zunächst durch eine Vorprüfung über die Natur der betreffenden Substanz zu orientieren. Die Resultate dieser Vorprüfung sind in den meisten Fällen geeignet, Anhaltspunkte und Fingerzeige für

die Ausführung der eigentlichen Analyse zu liefern. Liegen Lösungen zur Untersuchung vor, so dampfe man einen kleinen Teil davon bei mäßiger Wärme ein und verwende den trockenen Rückstand zur Vorprüfung.

Vorprüfung.

1. Prüfung im Glühröhrchen.

Eine erbsengroße Menge der zu untersuchenden Substanz werde in einem engen, dünnwandigen, unten zugeschmolzenen, etwa 12 cm langen Röhrchen zunächst gelinde¹, dann stärker und schließlich bis zum Glühen erhitzt; hierbei können folgende Erscheinungen auftreten:

a) Abgabe von Wasser: Kristallwasser und hygroskopische Feuchtigkeit entweichen und setzen sich als Hauch oder in Tröpfchen an den oberen, kälteren Teilen des Röhrchens ab. Häufig tritt gleichzeitig eine Farbenveränderung der Substanz, bisweilen auch ein Aufschwellen, Schmelzen, Verknistern usw. ein.

b) Abscheidung von Kohle: organische Verbindungen; gleichzeitig findet Entwicklung empyreumatisch riechender Dämpfe statt.

c) Entwicklung von Dämpfen:

α) *Farblose Dämpfe* sind mit feuchtem Lackmuspapier auf ihre Reaktion zu prüfen; *Sauerstoff* (Salze der Persäuren und Halogensauerstoffsäuren, Quecksilberoxyd) ist durch Entflammung eines glimmenden dünnen Spanes zu kennzeichnen.

β) *Rotbraune Dämpfe*: Stickstoffdioxyd (Nitrate), Brom.

γ) *Violette Dämpfe*: Jod.

d) Geruch:

α) *Nach Ammoniak*: Ammoniumsalze, Cyanverbindungen.

β) *Nach Schwefeldioxyd*: Sulfide, Thiosulfate, Sulfite und eventuell auch Sulfate.

γ) *Nach Knoblauch*: Arsenverbindungen.

δ) *Nach Cyan*: Cyanverbindungen.

e) Sublimate sind durch Zerschneiden des Glühröhrchens von dem Glührückstande zu trennen und näher zu charakterisieren:

α) *Weißes Sublimat*: Mercurio-, Mercurisalze, Ammoniumsalze, Arsenrioxyd, Antimonoxyd. Das Sublimat werde mit Natronlauge befeuchtet. *Mercuriosalz*: Schwärzung; *Mercuri-*

¹ Sollten sich hierbei Wassertröpfchen an den kälteren Teilen des Röhrchens absetzen, so sind sie vor dem stärkeren Erhitzen mit Fließpapier sorgfältig zu entfernen.

Lösungen sind zuvor auf dem Wasserbade zur Trockne einzudampfen.

salz: gelbrote Färbung; *Ammoniumsalz*: Ammoniakentwicklung; *Arsentrioxyd* und *Antimonoxyd* erleiden kaum eine Veränderung (weitere Kennzeichnung erfolgt auf der Kohle).

β) *Gelbes Sublimat*: *Quecksilberjodid* (bei der Berührung mit einem Glasstab rot werdend); *Arsensulfid* (in Ammoniak, Natronlauge usw. beim Erwärmen löslich).

γ) *Rotgelbes Sublimat*: *Antimonsulfid* (in Ammoniumsulfid löslich); basische *Quecksilbersalze* (Ammoniumsulfid schwärzt).

δ) *Braungelbes Sublimat*: *Schwefel* (in der Wärme braune Tröpfchen bildend).

ε) *Schwarzes Sublimat*: *Quecksilber* (kleine Kügelchen); *Arsen* (braunschwarzer glänzender Spiegel); *Antimon* (schwarzer, glänzender Spiegel); *Jod* (begleitet von violetter Dampf).

2. Prüfung auf der Kohle (Kohlesodastäbchen).

Eine erbsengroße Menge der zu untersuchenden Substanz, innig gemengt mit der 2—3fachen Menge entwässerten Natriumkarbonats und mit wenig Wasser zu einer plastischen Masse angefeuchtet, werde in einem Grübchen eines flachen Stückes Holzkohle mittels des Lötrohres einige Zeit in der reduzierenden Flamme zum Schmelzen erhitzt¹. *Regulinische Metalle* sind ohne Natriumkarbonatzusatz zu erhitzen. Die Schwermetallverbindungen werden hierbei zu Metallen (teils mit, teils ohne Oxydbeschlag) reduziert; die Erdmetallverbindungen liefern weiße, ungeschmolzene Massen; die Alkaliverbindungen ziehen sich während des Schmelzens in die Kohle ein.

α) Metallkörner.

Die Metallkörner platten sich beim Reiben in einer Reibschale entweder ab — duktil, dehnbar —, oder sie verwandeln sich dabei in ein Pulver — spröde.

Blei: weiß, duktil; gelber Beschlag.

Wismut: weiß, spröde; gelber Beschlag.

Zinn: weiß, duktil; weißer Beschlag.

Silber: weiß, duktil; kein Beschlag.

Antimon: weiß, häufig von einem Kristallnetz (Sb_2O_3) umgeben, spröde; starker weißer Beschlag, in der Lötrohrflamme verschwindend².

¹ Die Holzkohle ist unter einem Winkel von 45° derartig zu halten, daß sich ein sich bildender Beschlag auf der Kohle ablagern kann.

² Bei Anwendung von Natriumkarbonat tritt meist nur ein starker weißer Beschlag auf; durch Schmelzen mit Cyankalium kann dagegen leicht ein Metallkorn erhalten werden.

Gold: gelb, duktil; kein Beschlag.

Kupfer: rote, duktile Metallfitter; kein Beschlag.

β) Graue, ungeschmolzene Massen, ohne Beschlag.

Platin, Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel.

γ) Beschläge ohne Metallkorn.

Zink: weißer Beschlag, in der Hitze gelb; in der oxydierenden Flamme beständig, in der reduzierenden Flamme verschwindend. Mit verdünnter Kobaltnitratlösung durchfeuchtet und dann von neuem mit der Lötrohrflamme erhitzt, färbt sich der Beschlag grün.

Cadmium: braunroter Beschlag (Pfaunaugen).

δ) Weder Metallkorn, noch Beschlag.

Arsen: Knoblauchgeruch.

Quecksilber.

ε) Weiße, ungeschmolzene Massen (Erden).

Bleibt auf der Kohle eine weiße, ungeschmolzene Masse zurück, so pflegt man zur weiteren Charakterisierung diese weißen Massen, oder eine neue Probe der Substanz mit wenig Kobaltnitratlösung zu durchfeuchten und von neuem in der Oxydationsflamme zu glühen. Es liefern hierbei:

Tonerde: blaue Massen¹; *Magnesia*: fleischfarbene Massen;

Calcium-, Barium- und Strontiumverbindungen: graue Massen.

Von anderen Oxyden (Beschlägen) färben sich bei obiger Behandlung:

Zinkoxyd: grün; *Zinnoxid*: blaugrün; *Antimonoxyd*: schmutziggrün.

ζ) Farbe der Schmelze.

Grüne Schmelze: Chromverbindungen.

Gelbe bis braune Schmelze (Hepar): schwefelhaltige Verbindungen; auf einer Silbermünze zu prüfen (s. S. 42).

Die Prüfung auf der Kohle kann durch nachstehende Prüfung am Kohlesodastäbchen ersetzt werden. Beschläge treten dabei nicht auf.

¹ Diese Reaktion ist allein jedoch nicht beweisend, da auch manche Silikate und Phosphate, sowie auch Borate und Arsenate unter obigen Bedingungen blaue Massen liefern können.

Prüfung am Kohlesodastäbchen.

Zur Reduktion der Metalle am Kohlesodastäbchen benetzt man ein abgebranntes, nicht imprägniertes Streichhölzchen mit schmelzender Soda. Zu diesem Zwecke schmilzt man kristallisierte Soda auf dem Deckel eines Präparatenglases durch direkte Einwirkung der Bunsenflamme und tränkt das Hölzchen 2 cm lang damit. Nun führt man das Hölzchen unter fortwährendem Drehen in die Bunsenflamme ein, bis das Kristallwasser der Soda verdampft ist und die Soda als weißer Überzug auf dem Hölzchen sichtbar wird. Man tränkt nun nochmals mit schmelzender Soda und trocknet wiederum in der Flamme. Ein 1 cm langer Teil wird nun in dem heißesten Teil der Bunsenflamme erhitzt, bis die Soda geschmolzen ist. — An die Spitze des Stäbchens bringt man nun eine Probe von Hirsekorngröße mit der gleichen Menge Soda gemischt und erhitzt erst vorsichtig, bis das Wasser aus der Probe entwichen ist, und dann stärker in der heißesten Stelle des Bunsenbrenners, bis die Masse ruhig schmilzt. — Den Teil mit der Substanzprobe bringt man zunächst mit einem Wassertropfen auf eine blanke Silbermünze zur Anstellung der Heparreaktion.

Von der Silbermünze spült man die Probe in eine kleine Reibschale mit etwas Wasser, zerreibt sie und fährt mit einer magnetischen Messerklinge in der Flüssigkeit umher. An der Klinge bleiben haften: Eisen, Kobalt und Nickel, mit denen man nach dem Lösen in 25proz. Salpetersäure ($d = 1,18$) Reaktionen auf die drei Metalle anstellen kann.

Durch vorsichtiges Abschlämmen mit Wasser entfernt man die Kohleteilchen und prüft die zurückbleibenden Metalle auf Farbe und Dehnbarkeit. Darauf löse man sie in einigen Tropfen 25proz. Salpetersäure ($d = 1,18$) und stelle mit einigen Tropfen der Lösung die entsprechenden Reaktionen auf einem Uhrglase an. Beim Behandeln mit Salpetersäure ($d = 1,18$) gehen in Lösung Silber, Blei (weiß, dehnbar), Wismut (weiß, spröde) und Kupfer (schwammige, rote Masse), während Zinn (weiß, dehnbar) größtenteils in eine weiße, pulverige Masse von Metazinnsäure verwandelt wird.

3. Prüfung in der Phosphorsalzperle.

Ein wenig Natrium-Ammoniumphosphat werde am Öhre eines dünnen Platindrahtes oder an der Spitze eines Magnesiumstäbchens zunächst in dem untersten Teil des Flammensaumes, schließlich in der Flammenspitze bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt, alsdann eine sehr kleine Menge der zu untersuchenden Substanz an die aus Natriummetaphosphat: NaPO_3 , bestehende klare Perle gebracht, letztere alsdann in der Oxydationsflamme, und nachdem die hierbei auftretenden Erscheinungen

beobachtet sind, schließlich in der reduzierenden Flamme (mittels des Lötrohres) anhaltend erhitzt. Durch Zusatz von etwas Stanniol wird die Reduktion sehr erleichtert.

Die charakteristische Färbung der Phosphorsalzperlen tritt häufig erst beim vollständigen Erkalten hervor.

a) Färbung in der Oxydationsflamme.

Farblos: Zink, Cadmium, Blei, Wismut, Antimon, Zinn, die alkalischen Erden und Erdmetallsalze (bei starker Sättigung häufig trübe), Molybdän, Wolfram, Tantal, Niob, Titan.

Gelb: Eisen (in der Hitze rotgelb, in der Kälte gelb bis farblos), Nickel (ähnlich wie Eisen), Uran (beim Erkalten gelbgrün), Cer, Vanadin.

Grün: Kupfer (blaugrün), Chrom, Uran (jedoch nur in der Kälte, und zwar gelbgrün).

Blau: Kobalt, Kupfer (besonders nach dem Erkalten).

Violett: Mangan, Didym.

β) Färbung in der Reduktionsflamme.

Farblos: Die alkalischen Erden und Erdmetallsalze (bei starker Sättigung häufig trübe), Mangan, Zinn, Cer.

Gelb: Eisen (in der Hitze), Titan (in der Hitze).

Grün: Chrom, Uran, Vanadin, Molybdän.

Blau: Kobalt, Wolfram (besonders auf Zusatz von etwas Stanniol), Niob (blauviolett).

Violett: Titan, Niob, Didym.

Rot: Kupfer (trübe, undurchsichtig); Titan, Niob, Wolfram und Didym bei Gegenwart von Eisen.

Grau, trübe: } Cadmium, Silber, Blei, Wismut, Antimon, Zink, Nickel (besonders auf Zusatz von Stanniol).

Bei Anwesenheit mehrerer, die Phosphorsalzperle färbender Metallverbindungen verdecken sich die Einzelfärbungen häufig mehr oder minder vollständig.

Über den Nachweis der Kieselsäure in der Phosphorsalzperle s. S. 52.

Ähnliche Erscheinungen wie in der Phosphorsalzperle treten auch im allgemeinen in der *Boraxperle* ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) auf.

4. Färbung der Flamme.

Eine kleine Menge der zu untersuchenden Substanz werde mit Salzsäure durchfeuchtet und am Öhre eines frisch ausgeglühten, dünnen Platindrahtes in den Schmelzraum der Flamme gebracht. Nach dem Glühen befeuchte man die am Platindraht verbliebene Masse von neuem mit Salzsäure und bringe sie dann abermals in den Schmelzraum der Flamme. Die Flamme wird gefärbt durch die Salze des

Natriums:	<i>gelb,</i>	Thalliums:	} <i>grün,</i>
Calciums:	<i>gelbrot,</i>	der Borsäure:	
Bariums:	<i>gelbgrün,</i>	Arsens:	} <i>bläulich.</i>
Kaliums:	} <i>violett,</i>	Antimons:	
Rubidiums:		Bleis:	
Cäsiums:	} <i>karmminrot,</i>	Indiums:	
Strontiums:		Selens:	
Lithiums:	Tellurs:		
Kupfers:	<i>grün,</i>	Quecksilbers:	

Bei Anwesenheit mehrerer obiger Verbindungen verdecken sich die Einzelfärbungen häufig mehr oder weniger.

5. Verhalten beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure.

In einem trockenen Reagenzglase werde eine kleine Menge der zu untersuchenden Substanz mit dem dreifachen Raumteil konz. Schwefelsäure übergossen und gelinde erwärmt. Man beobachte, ob sich Dämpfe entwickeln und ob eine Verkohlung der Substanz stattfindet. In letzterem Falle sind organische Substanzen (Weinsäure) vorhanden. Findet keine Entwicklung von Dämpfen statt, so ist die Gegenwart flüchtiger oder durch Schwefelsäure zersetzbarer Säuren ausgeschlossen.

a) Farblose Gase oder Dämpfe.

1. Stechend riechend, Nebel bildend, Wasser nicht trübend — *Chlorwasserstoff*.
2. Stechend riechend, an der Luft Nebel bildend, Wasser am Glasstab trübend; charakteristisch ist die Bildung von Gasblasen, die Ähnlichkeit mit Öltröpfchen zeigen und sich langsam an den Wandungen des Reagenzglases emporziehen. — *Siliciumfluorid* aus *Fluoriden*.
3. Fast farblose Dämpfe; auf Zusatz von Ferrosulfat oder von metallischem Kupfer rot werdend — *Salpetersäure*.
4. Geruchlos, Barytwasser am Glasstab trübend — *Kohlendioxyd* aus *Karbonaten* (evtl. auch von *Oxalaten* und anderen *organischen Säuren* herrührend).

5. Geruchlos, mit blauer Flamme brennbares Gas — *Kohlenoxyd* aus *Oxalaten* und *Formiaten*, *einfachen* und *komplexen Cyaniden*.
6. Nach bitteren Mandeln riechend — *Cyanwasserstoff* aus *Cyaniden*.
7. Nach brennendem Schwefel riechendes Gas, das Jodsäurestärkepapier bläut, — *Schwefeldioxyd* aus *Sulfiten*; bei gleichzeitiger Schwefelabscheidung aus *Thiosulfaten* und *Rhodaniden*. Das Gas kann auch aus der zugesetzten Schwefelsäure durch reduzierende Substanzen entstehen.
8. *Schwefelwasserstoff*, Bleipapier schwärzend, aus *Sulfiden*.

b) Gefärbte Gase oder Dämpfe.

Rotbraun: *Brom*, aus Bromiden oder Bromaten, besonders nach Zusatz von Braunstein.

Chromylchlorid, aus Chromaten bei Gegenwart von Chloriden.

Salpetrigsäureanhydrid, *Stickstoffdioxyd*, aus Nitriten oder Nitraten.

Gelbgrün: *Chlor* aus Hypochloriten oder aus Chloriden bei Gegenwart oxydierender Substanzen.

Chlordioxyd, beim Erhitzen explodierend, aus Chloraten.

Violett: *Jod*, aus Jodiden.

Die Gegenwart von *Fluoriden*, *Silikaten* und *Cyanverbindungen* bedingt eine besondere Vorbereitung der zu analysierenden Substanz. Es sind daher noch die unter 6 bis 8 angegebenen Vorprüfungen auszuführen.

6. Prüfung auf Fluor.

a) s. S. 71, 5a 2.

b) Eine Probe der zu untersuchenden Substanz werde in einem Platin- oder Bleitiegel mit konz. Schwefelsäure zum dünnen Brei angerührt, der Tiegel mit einer Glasplatte bedeckt, in deren dünnem Wachsüberzug mittels eines gespitzten Hölzchens Schriftzüge eingegraben sind, und die Mischung hierauf einige Zeit *gelingende* erwärmt. Bei Anwesenheit von Fluoriden erscheinen die Schriftzüge, nach Entfernung des Wachses, in das Glas eingätzt (besonders beim Anhauchen). Ist ein Überschuß von Kieselsäure oder Borsäure zugegen, so versagt die Ätzprobe. Der Nachweis ist dann ebenso wie in Silikaten nach S. 96 auszuführen.

7. Prüfung auf Kieselsäure.

In der Phosphorsalzperle und durch die Wassertropfenprobe s. S. 52.

Geeigneter ist die Schaumprobe S. 52. Falls die Substanz mit konz. Schwefelsäure Gasentwicklung zeigt, so koche man eine Probe der Substanz mit verdünnter Salzsäure, filtriere, wasche den Rückstand mit Wasser aus und stelle mit dem *getrockneten* Rückstand die Schaumprobe an. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Flußsäure verfähre man nach S. 97.

Besonders geeignet ist auch die Ammonmolybdatprobe (s. S. 52). Bei unlöslichen Silikaten ist aber bei dieser Probe ein Aufschluß nötig, der am einfachsten durch Schmelzen einer kleinen Menge Substanz mit Kalium-Natriumkarbonat am Platindraht zu erreichen ist. Die Perle löse man in verdünnter Salpetersäure und verwende diese Lösung zur Ammonmolybdatprobe.

8. Prüfung auf Cyanverbindungen¹.

Eine Probe der zu untersuchenden Substanz werde mit überschüssiger Natronlauge von 10 vH, der einige Tropfen Natriumchloridlösung zugefügt sind, unter Ergänzung des verdampfenden Wassers einige Minuten lang in einem Porzellanschälchen gekocht und nach Verdünnung mit etwas Wasser filtriert. Ein Teil dieses heißen alkalischen Filtrates (F) werde hierauf mit einigen Tropfen Ferrosulfatlösung (bis zur bleibenden grünschwarzen Färbung) erwärmt, das Gemisch dann mit einigen Tropfen Ferrichloridlösung, sowie endlich die noch alkalisch reagierende Mischung mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt und zur Lösung des ausgeschiedenen Eisenoxyduls von neuem gelinde erwärmt.

Sind *einfache* oder *komplexe Cyanverbindungen* vorhanden, so entsteht ein blauer Niederschlag² oder bei geringen Mengen nur eine blaugüne Lösung, die erst bei längerem Stehen einen blauen

¹ Auf andere komplexe Cyanverbindungen als die des Eisens ist in nachfolgendem Gang keine Rücksicht genommen. Gegebenenfalls sind sie, insbesondere die sehr beständige Kobaltcyanwasserstoffsäure, an Hand größerer Werke nachzuweisen.

² Bei Gegenwart von Kupfer, besonders bei gleichzeitiger Anwesenheit von Komplexbildnern, wie Weinsäure, können Störungen auftreten, da sich das schwerlösliche rotbraune Kupferferrocyanid bilden kann. — Sollte auf Zusatz der Salzsäure und darauffolgendes Erwärmen keine Klärung obiger Mischung eintreten, bezüglich durch Salzsäure eine die Blaufärbung verdeckende Ausscheidung (Antimonsulfid usw.) erfolgen, so säuere man das alkalische Filtrat (F) ohne Eisenzusatz an, filtriere den entstandenen Niederschlag ab, alkalisiere das Filtrat und verfähre wie oben.

Niederschlag absetzt. Bei gefärbten Lösungen (z. B. bei Gegenwart von Rhodanid) filtriere man die Lösung. Es hinterbleibt nach dem Auswaschen ein blauer Anflug auf dem Filter. Gleichzeitig vorhandenes Rhodanid erzeugt eine blutrote Lösung¹, doch ist diese Färbung häufig erst nach vollständigem Ausfällen der Cyanverbindungen durch überschüssiges Eisenchlorid erkennbar.

Ist in den Vorproben *Quecksilber* nachgewiesen, so koche man eine Probe der ursprünglichen Substanz mit Wasser aus und entferne das Quecksilber durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Das Filtrat vom Quecksilbersulfid wird dann in der vorstehenden Weise auf Cyanverbindungen geprüft.

Zur Unterscheidung der verschiedenen Arten von Cyanverbindungen teile man den Rest des alkalischen Filtrates (F) in 2 Teile und prüfe sie in folgender Weise:

a) Teil I. *Ferrocyanide*: Eisenchlorid, der alkalischen Flüssigkeit (F) zugesetzt, ruft nach dem Ansäuern mit Salzsäure² einen blauen Niederschlag hervor³.

b) Teil II. *Ferricyanide*: Frisch bereitete Eisenchlorürlösung (aus Eisenpulver und verdünnter Salzsäure) gibt in der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit (F) eine Blaufärbung oder einen blauen Niederschlag. Sind Ferrocyanide gefunden, so lasse man den durch überschüssiges Eisenchlorid nach a) erhaltenen Niederschlag absetzen, filtriere und prüfe das Filtrat hiervon auf Ferricyanide mit Eisenchlorürlösung.

Sind *Ferro-* und *Ferricyanide nicht* gefunden und ist der allgemeine Cyannachweis (Berlinerblaureaktion, s. o.) positiv ausgefallen, so sind *Cyanide* nachgewiesen.

Sind *Ferro-* und *Ferricyanide vorhanden*, so benutze man zum Nachweis der Cyanide die Filtrate von den nach a) oder b) durch die Eisensalze im Überschuß erhaltenen Niederschläge, mache die

¹ Die Eisenrhodanidfärbung verschwindet bei längerem Kochen der Flüssigkeit nicht, bezüglich kehrt wieder auf erneuten Zusatz von Eisenchloridlösung (Unterschied von gelöstem Jod). Beim Schütteln mit Äther geht sie *meist* in letzteren über.

² S. Anmerkung 2 auf voriger Seite.

³ Da die *Ferricyanide*, sowie auch die *Cyanide*, bei Gegenwart von Ferrosalzen und anderer leicht oxydierbarer Stoffe, beim Kochen mit Natronlauge häufig ganz oder teilweise in Ferrocyanide verwandelt werden, so prüfe man, wenn es angeht, das ursprüngliche Untersuchungsmaterial noch durch direktes Anschütteln mit einem Gemisch von Salzsäure und Eisenchloridlösung auf *Ferrocyanid*: Blaufärbung, bezüglich mit einem Gemisch von Salzsäure und frisch bereiteter Eisenchlorürlösung auf *Ferricyanid*: sofortige Blaufärbung. *Berlinerblau* und *Turnbulls Blau* werden durch Natronlauge unter Bildung von Ferrocyanatrium zersetzt und hierdurch entfärbt. Über den *Nachweis der Cyanide bei Gegenwart von Ferrosalzen* s. unten.

Filtrate mit Natronlauge alkalisch und stelle damit die oben beschriebene Berlinerblaureaktion an. Blaufärbung oder blauer Niederschlag zeigt *Cyanide* an.

Sind außer Ferro- und Ferricyaniden noch Ferrosalze vorhanden, so versagt diese Probe. Bei Abwesenheit von Rhodaniden führe man den Nachweis der Cyanide in der Weise, daß man eine Probe des ursprünglichen Untersuchungsmateriales mit Ammoniak und überschüssigem *gelbem* Ammoniumsulfid eindampft, den Verdampfungsrückstand mit Wasser auszieht, den filtrierten Auszug mit Salzsäure erwärmt und mit Eisenchlorid versetzt: Rotfärbung, vgl. S. 26e.

Zum weiteren Nachweis der Cyanide bei Anwesenheit von *Ferrocyaniden*, *Ferricyaniden* oder *Rhodaniden* destilliere man eine Probe des Untersuchungsmateriales mit konzentrierter, im starken Überschuß angewandter Natriumbikarbonatlösung und fange das Destillat in mit Salpetersäure schwach angesäuerter Silbernitratlösung auf. Der Eintritt einer weißen Trübung zeigt *Cyanide* an.

Eigentliche Analyse.

I. Auflösung oder Aufschließung der Substanz.

Nach beendeter Vorprüfung ist die zu untersuchende Substanz zunächst in Lösung zu bringen. Je nach der Natur der Substanz (gekennzeichnet durch die Vorproben) ist die Art der Auflösung eine verschiedene; sie geschieht nach den unter 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 und 9 angegebenen Verfahren.

1. Oxyde, Salze usw.

(Gewöhnliche Art der Auflösung.)

a) Eine erbsengroße Menge der Substanz werde in einem Reagenzglase mit etwa 1—1,5 ccm *Wasser* geschüttelt und, falls nicht sofortige Lösung eintritt, damit gekocht. Wird auf die eine oder die andere Weise eine vollständige Auflösung erzielt, so behandle man 1—2 g der zu untersuchenden Substanz in der gleichen Weise und prüfe die Lösung nach II (S. 82).

b) War durch Kochen mit Wasser keine Lösung erzielt, so füge man zu der gleichen Probe etwas *Salzsäure* und erhitze nötigenfalls abermals zum Kochen. Findet hierbei eine vollständige Lösung statt, so behandle man 1—2 g der zu untersuchenden Substanz in der gleichen Weise und prüfe die Lösung nach Gruppe B (Tab. I). Flüchtige Säuren und Halogene können hierbei entweichen:

Kohlensäure: geruchlos, entweicht meist unter Aufbrausen, trübt sofort Barytwasser (Glasstab, der in Barytwasser eingetaucht ist).

Schwefelwasserstoff: am Geruch und an der Schwärzung von Bleipapier zu erkennen.

Cyanwasserstoff: am Geruch nach Bittermandelöl, sowie durch die Vorproben (S. 73) zu erkennen.

Schweflige Säure: am Geruch und an der Bläuung von Jodsäurestärkepapier zu erkennen (s. S. 43).

Chlor, Brom, Jod sind durch Farbe, Geruch usw. leicht zu erkennen.

c) Wurde durch Kochen mit verdünnter Salzsäure keine Lösung erzielt, so versuche man eine neue Probe der zu untersuchenden Substanz in *verdünnter Salpetersäure* zu lösen.

Die Abscheidung eines gelben oder grauen, zusammengeballten Rückstandes: *Schwefel*, deutet auf die Anwesenheit eines Metallsulfids hin. Derartig abgeschiedener Schwefel kennzeichnet sich nach dem Auswaschen dadurch, daß er beim Erhitzen auf einem Porzellan-scherben ganz oder teilweise, unter Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid, mit blauer Flamme verbrennt.

Besteht das Ungelöste im wesentlichen nur aus Schwefel, so ist die Substanz als gelöst zu betrachten. Ist somit durch verdünnte Salpetersäure eine vollständige Lösung der zu untersuchenden Substanz bewirkt worden, so behandle man etwa 1—2 g davon in der gleichen Weise, *dampfe alsdann die erzielte Lösung auf ein kleines Volumen ein*, verdünne den hierdurch vom *Salpetersäureüberschuß möglichst befreiten Rückstand* mit Wasser und untersuche diese Lösung nach Gruppe A. (S. 86). Eine durch den Wasserzusatz etwa eintretende Trübung ist zuvor durch Erwärmen, nötigenfalls unter nochmaligem Zusatz von wenig Salpetersäure, zu beseitigen.

d) Ist weder durch Wasser, noch durch verdünnte Salzsäure oder Salpetersäure eine vollständige Lösung erzielt, so erwärme (nicht kochen!) man 1—2 g der zu untersuchenden Substanz in einem Kölbchen mit *Königswasser* (3 Teile Salzsäure, 1 Teil Salpetersäure). Wird hierdurch eine *vollständige Lösung* bewirkt, so *dampfe man sie auf ein kleines Volumen ein*, verdünne den hierdurch vom *Säureüberschuß möglichst befreiten Rückstand* mit Wasser und untersuche diese Lösung, ohne auf eine durch den Wasserzusatz entstandene Trübung besondere Rücksicht zu nehmen, nach Gruppe B. (Tab. I).

Wird auch durch Königswasser *keine vollständige Lösung* erzielt,

die Abscheidung eines gelben oder grauen, zusammengeballten Rückstandes deutet auch hier auf das Vorhandensein eines Metallsulfids hin. Sollte dieser abgeschiedene Schwefel noch andere Sub-

stanzen einschließen, so wasche man ihn aus, verflüchtige ihn nach dem Trocknen durch Erhitzen auf einem Porzellanscherben und behandle den Rückstand abermals mit Königswasser. Die hierdurch noch erzielte Lösung füge man zu der früher erhaltenen, das etwa ungelöst Bleibende untersuche man nach III (Tabelle VII),

so lasse man die Mischung absetzen, gieße die Flüssigkeit möglichst klar von dem Ungelösten durch ein Filter ab und behandle den Rückstand von neuem mit Königswasser. Nach dem Absetzen filtriere man abermals, sammle das *Ungelöste* auf dem nämlichen Filter, wasche es zunächst mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser aus und untersuche es als „*unlöslichen Rückstand*“ nach III (Tab. VII).

Die von dem unlöslichen Rückstand abfiltrierten, miteinander gemischten Lösungen werden *auf ein kleines Volum eingedampft*, der hierdurch *vom Säureüberschuß möglichst befreite Rückstand* mit Wasser verdünnt und die Lösung, ohne auf eine durch den Wasserzusatz entstandene Trübung (eventuell von Bismutylchlorid, Antimonylchlorid, Bleichlorid herrührend) Rücksicht zu nehmen, nach Gruppe B. (Tab. I) untersucht.

2. Metalle, Legierungen, Metallsulfide, Kiese, Blenden.

Obige Untersuchungsmaterialien, die sich ihrer Natur nach meist schon durch ihr Äußeres, sowie auch durch die Vorproben kennzeichnen, werden in möglichst zerkleinertem bzw. fein gepulvertem Zustande nach dem unter 1 c oder d) (S. 76) angegebenen Verfahren (entweder ganz oder zum Teil) in Lösung gebracht.

Einige neuere Eisenlegierungen sind durch Säuren schwer aufschließbar. Sie sind gegebenenfalls in gepulvertem Zustande durch Soda-Salpeterschmelze aufzuschließen.

3. Fluoride.

Hat die Fluorreaktion bei den Vorproben ein positives Resultat ergeben, so rühre man die Menge der *fein gepulverten* Substanz, die zur Prüfung auf die Basen dienen soll (1—2 g), in einem Platintiegel mit konzentrierter reiner Schwefelsäure zu einem *dünnen* Breie an und erhitze die Mischung anfänglich gelinde, schließlich einige Zeit so stark, daß dichte weiße Nebel von Schwefelsäure entweichen. Der auf diesem Wege von Fluor befreite Rückstand werde hierauf zur Auflösung nach den unter 1 a), b), c) oder d) (S. 75 u. f.) angegebenen Methoden behandelt.

4. Cyanide, Rhodanide.

Bei Gegenwart von *Cyaniden* ist die zu untersuchende Substanz (1—2 g) in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser nach den unter 1 b), c) und d) (S. 75 u. f.) gemachten Angaben zu lösen.

Sind *Rhodanide* bei den Vorproben gefunden worden, so muß die Substanz, die zur Untersuchung auf die Basen dienen soll (1—2 g), zur Entfernung der Rhodanwasserstoffsäure, einige Zeit lang mit Salpetersäure oder mit Königswasser gekocht werden. Sollte hierdurch die Substanz nicht bereits vollständig in Lösung gegangen sein, so werde das Ungelöste nach dem unter 1 d) (S. 76) erörterten Verfahren weiter behandelt. Die erzielte Lösung ist durch Eindampfen vom Säureüberschuß möglichst zu befreien und alsdann in der üblichen Weise, und zwar bei Anwendung von Salpetersäure nach Gruppe A. oder bei Anwendung von Königswasser nach Gruppe B. zu untersuchen.

Sind *Cyanide* oder *Rhodanide* neben *Ferro-* oder *Ferricyaniden* vorhanden, so wende man zu deren Zersetzung konz. Schwefelsäure an (s. 5).

5. Ferrocyanide, Ferricyanide¹.

Ist durch die Vorproben die Anwesenheit eines *Ferrocyanids* oder *Ferricyanids* konstatiert worden, so rühre man die Menge der feingepulverten Substanz, die zur Prüfung auf die Basen dienen soll (1—2 g), mit konzentrierter, reiner Schwefelsäure in einem Kölbchen zu einem *dünnen Brei* an und erhize die Mischung unter Umschwenken auf dem Drahtnetze so lange, bis weiße Nebel von Schwefelsäure zu entweichen *beginnen* und rauche noch 5—10 Minuten langsam weiter ab, bis eine mit einem Glasstab herausgenommene, mit Wasser verdünnte Probe auf Zusatz von Ferrichlorid- bzw. Ferrosulfatlösung nicht mehr blau gefärbt wird². Der auf diese Weise von Ferro- und Ferricyaniden befreite Rückstand ist alsdann nach 1 a), b) c) oder d) (S. 75 u. f.) in Lösung überzuführen. Diese Lösungen sind je nach der Art des angewendeten Lösungsmittels hierauf nach Gruppe A. oder Gruppe B. weiter zu untersuchen.

Ein unlöslicher Rückstand ist nach III (Tab. VII) zu behandeln.

¹ Bei Gegenwart von Quecksilberchlorid und Arsenrichlorid (gebildet aus Arsenverbindungen bei Gegenwart von Chloriden) können diese sich bei starkem Erhitzen mit Schwefelsäure verflüchtigen. In diesem Falle ist der Aufschluß mit Schwefelsäure in einem Kölbchen vorzunehmen, das einen Stopfen mit zweifach gebogenem Glasrohr trägt. Das Ende des Glasrohres läßt man in etwas Wasser eintauchen, das nach der Zerstörung der aufgeschlossenen Probe wieder zugefügt wird.

² Bei Anwesenheit von in Säuren schwerlöslichen Ferrocyaniden, wie Berliner-Blau und Kupferferrocyanid, kenntlich an der Farbe, versagt die obenerwähnte Prüfung auf vollständige Zerstörung. Man erhize in diesem Fall so lange, bis die blauen oder dunkelbraunen Rückstände verschwunden sind, oder man berücksichtige bei der Untersuchung auf den „unlöslichen Rückstand“ das eventuelle Vorhandensein der beiden schwerlöslichen Ferrocyanide.

Es sei bemerkt, daß beim Erhitzen mit Schwefelsäure sich unlösliche basische Sulfate des Eisens, Chroms und Aluminiums bilden können.

6. Silikate.

Die Trennung der Kieselsäure von den betreffenden Basen, mit denen sie in künstlichen oder natürlichen Silikaten vereinigt ist, kann je nach ihrer Natur verschieden geschehen. Alle Silikate müssen jedoch vor der Aufschließung *auf das feinste* gepulvert sein.

α) Ein Teil der wasserhaltigen Silikate (Zeolithe), der Ortho- und Metasilikate (z. B. Olivin, Wollastonit), sowie die meisten Zemente und Schlacken und alle in Wasser löslichen kieselsauren Salze lassen sich schon durch Säuren vollständig zerlegen. Zu diesem Zwecke erwärme man das *fein gepulverte* Silikat so lange mit konzentrierter Salzsäure, bis eine vollständige Zerlegung eingetreten, die sandige Beschaffenheit also verschwunden ist. Hierauf dampfe man, zur Überführung der teilweise löslichen gallertartigen Kieselsäure in unlösliche amorphe Kieselsäure, die Flüssigkeit unter Umrühren im Wasserbade oder auf der Asbestpappe zur *staubigen Trockne* ein, wiederhole das Abdampfen mit Salzsäure noch ein- bis zweimal und befeuchte dann den Rückstand gleichmäßig mit konzentrierter Salzsäure (um basische Salze wieder zu lösen), lasse die Masse einige Zeit (etwa 10 Minuten) stehen und ziehe sie endlich mit heißem Wasser aus. Die von der abgeschiedenen Kieselsäure abfiltrierte Lösung ist hierauf in der üblichen Weise nach Gruppe **B**, **C**, **D**, **E** zu untersuchen.

Bei *bleihaltigen Silikaten* ist die Anwendung von Salpetersäure an Stelle der Salzsäure vorzuziehen.

β) Die durch Säuren nur unvollkommen oder gar nicht aufschließbaren Silikate werden gewöhnlich durch Schmelzen mit Alkalikarbonat zerlegt. Zu diesem Zwecke mische man 1 Teil des feinen Silikatpulvers in einem Platintiegel mit 4 Teilen eines Gemenges aus wasserfreiem Natrium- und Kaliumkarbonat zu gleichen Teilen, erhitze die Mischung bis zum ruhigen Schmelzen und erhalte sie hierin 10—15 Minuten lang. Die erkaltete Schmelze werde hierauf zerrieben, mit Wasser aufgeweicht, mit Salzsäure im Überschuß, wie unter *α)* angegeben ist, eingedampft und weiter untersucht.

γ) Sind in dem zu untersuchenden Silikate Alkalien enthalten (häufig schon durch die Flammenfärbung zu erkennen, die das wiederholt mit Salzsäure durchfeuchtete, feine Silikatpulver am Platindrahte hervorruft), so schließe man zu deren Auffindung eine besondere Probe durch Glühen mit alkalifreiem Barium- oder Calciumkarbonat oder durch Behandeln mit Ammoniumfluorid auf.

Zu diesem Zwecke erhitzte man das mit der 6—8fachen Menge alkalifreien Barium- oder Calciumkarbonats innig gemengte Silikat eine halbe Stunde lang im Gebläse oder im Hempelschen Glühofen, zerreibe hierauf die erkaltete, zusammengesinterte Masse, digeriere sie mit Ammoniumkarbonatlösung und verwende alsdann das Filtrat zur Prüfung auf Alkalien. Es werde zu diesem Zwecke eingedampft, der Rückstand durch Glühen von Ammoniumsalzen befreit und letzterer schließlich in der üblichen Weise auf Alkalimetalle geprüft.

Zur Aufschließung mit *Ammoniumfluorid*¹ menge man das feine Silikatpulver in einem Platintiegel mit der 8fachen Menge *reinen* Ammoniumfluorids, füge einige Tropfen Wasser zu, um die Mischung in einen gleichmäßigen Brei zu verwandeln, und erwärme im Wasserbade. Ist die Masse wieder trocken geworden, so werde sie vorsichtig auf direkter Flamme bis zur beginnenden schwachen (dunklen) Rotglut erhitzt und darin so lange erhalten, als noch Dämpfe von Ammoniumsalz usw. entweichen. Die als Fluoride zurückbleibenden Metalle sind alsdann durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure von Fluor zu befreien (s. 3, S. 77), und es ist der Rückstand hierauf nach I. bzw. II. (S. 75 und 82) in der üblichen Weise zur Prüfung auf die Basen zu verwenden.

An Stelle des Ammoniumfluorids kann auch konzentrierte *Flußsäure* zur Aufschließung der Silikate dienen. Zu diesem Zwecke übergieße man das feinst gepulverte Silikat in einem Platintiegel mit einem Gemisch gleicher Volume Wasser und konzentrierter Schwefelsäure, setze dann *reine* konzentrierte Flußsäure zu und erwärme unter Umrühren mit einem Platinspatel im Wasserbade. Sollte nach einiger Zeit noch keine vollständige Lösung erzielt sein, so lasse man erkalten, füge von neuem Flußsäure zu und erwärme, bis sich alles löst. Hierauf erhitzte man stärker, um die Schwefelsäure zum großen Teil zu verjagen, und untersuche endlich den aus Sulfaten bestehenden Rückstand nach I. bzw. II. (S. 75 und 82) in der üblichen Weise.

7. Chromoxyd, Chromeisenstein, Eisenoxyd, Aluminiumoxyd.

Chromoxyd und *Chromeisenstein* kennzeichnen sich durch die Grünfärbung der Phosphorsalzperle, *Eisenoxyd* durch die physikalischen Eigenschaften, *Aluminiumoxyd* durch die blaue unschmelzbare Masse, die nach dem Befeuchten mit wenig verdünnter Kobaltnitratlösung und dem darauffolgenden Glühen auf der Kohle resultiert.

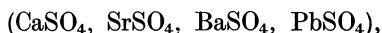
¹ Bei allen Arbeiten mit Fluorverbindungen ist wegen der stark ätzenden Eigenschaften Vorsicht geboten (Abzug! Hand durch Handschuh schützen!).

Um vorstehende Oxyde, die im geglühten Zustande in Säuren unlöslich sind, in Lösung überzuführen, schmelze man sie im *fein-gepulverten Zustande* im Platintiegel, unter häufigem Umrühren mit einem Platindrahte, mit der 10fachen Menge sauren Natriumsulfats und löse dann die aus Sulfaten bestehende Schmelze nach dem Erkalten in Wasser oder in Salzsäure auf.

Chrom Eisenstein wird am besten derartig aufgeschlossen, daß man obiger Schmelze mit saurem Natriumsulfat noch eine solche mit Natriumkarbonat und Salpeter folgen läßt. Zu diesem Zwecke lasse man die Schmelze mit saurem Natriumsulfat, nachdem sie sich längere Zeit unter häufigem Umrühren mit einem Platindrahte im glühenden Flusse befunden hat, erkalten, füge wasserfreies Natriumkarbonat (die Hälfte vom angewendeten NaHSO_4) zu, schmelze von neuem und trage nach und nach eine dem angewendeten Natriumkarbonat gleiche Menge Salpeter ein. Die nach längerem Schmelzen resultierende, gelb gefärbte Masse gibt an Wasser das gebildete Natriumchromat ab, während das Eisenoxyd im Rückstande verbleibt, dem es durch Salzsäure entzogen werden kann.

Besonders schnell und glatt lassen sich Chromoxyd und feinst gepulverter Chrom Eisenstein durch vorsichtiges Schmelzen mit der 6fachen Menge Natriumsuperoxyd in einem Silber- oder Nickel- tiegel aufschließen.

8. Unlösliche Sulfate.



die sich bei den Vorproben durch Heparbildung beim Schmelzen mit Soda auf der Kohle kennzeichnen, werden durch Schmelzen mit der 4fachen Menge eines Gemisches gleicher Teile wasserfreien Natriumkarbonats und Kaliumkarbonats aufgeschlossen. Nach dem Behandeln der erkalteten Schmelze mit Wasser enthält die Lösung das gebildete Kalium-Natriumsulfat, der mit Wasser *gut ausgewaschene* Rückstand die Basen als Karbonate. Letztere sind, nach dem Auswaschen, in Essigsäure oder verdünnter Salpetersäure löslich und können daher dann in dieser Lösung nach dem Gange der qualitativen Analyse weiter identifiziert werden.

9. Zinnoxid (Zinnstein), Antimonoxyde

werden durch Schmelzen mit der vierfachen Menge Ätznatron im Silbertiegel in eine in Säuren lösliche Form übergeführt.

Vollständiger und schneller erfolgt der Aufschluß von Zinnoxid und Antimonoxyden beim Schmelzen mit der 6fachen Menge eines Gemisches aus gleichen Teilen Schwefel und wasserfreien

Natriumkarbonats bei gelinder Rotglut in einem gut bedeckten Porzellantiegel. Ist der überschüssige Schwefel verdampft und der Tiegelinhalt vollkommen geschmolzen, so läßt man erkalten, löst die gebildeten Sulfosalze in Wasser, filtriert die Lösung und scheidet daraus Zinn und Antimon durch überschüssige verdünnte Salzsäure und darauffolgendes *gelindes Erwärmen* als Sulfide ab. Über deren weitere Identifizierung s. Tab. II.

II. Untersuchung der nach I. (S. 75 u. f.) erhaltenen Lösungen.

a) Liegt eine Lösung der zu untersuchenden Substanz *in Wasser* vor, so prüfe man sie zunächst mittels Lackmuspapier auf ihre Reaktion. *Neutral* oder *sauer reagierende* Lösungen sind nach A (S. 86) zu untersuchen. *Alkalisch reagierende Lösungen* sind vor der weiteren Untersuchung nach A mit Salpetersäure anzusäuern; hierbei beobachte man, ob sich Niederschläge ausscheiden, oder ob sich Gase entwickeln. Scheidet sich beim Ansäuern mit Salpetersäure ein Niederschlag aus, so untersuche man das Filtrat davon nach A.

Als *Niederschläge* können sich ausscheiden: *Schwefel*, *Arsen-*, *Antimon-* und *Zinnsulfid*, *Silberchlorid*, *Silbercyanid*, sowie *Kieselsäure*. Als Gase können entweichen: *Schwefelwasserstoff*, *Schwefeldioxyd*, *Kohlendioxyd* und *Cyanwasserstoff*.

Schwefel scheidet sich meist unter gleichzeitiger Entwicklung von Schwefelwasserstoff (aus Sulfiden und Sulfosalzen), seltener von Schwefeldioxyd (aus Thiosulfaten) ab, und zwar entweder als milchige Trübung oder in zusammengeballten Massen. Er kennzeichnet sich nach dem Abfiltrieren und Auswaschen durch die Brennbarkeit (blaue Flamme, Geruch nach Schwefeldioxyd) und durch die Heparbildung beim Zusammenschmelzen mit Soda auf der Kohle.

Arsen-, *Antimon-* und *Zinnsulfid* scheiden sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff als flockige, gelbe oder orangefarbene Niederschläge aus. Man erwärme die angesäuerte Flüssigkeit *gelinde*, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff nahezu verschwunden ist, sammle den Niederschlag auf einem Filter, wasche ihn aus und untersuche ihn nach B b) (Tab. II).

Silberchlorid scheidet sich als weißer, käsiger, sich am Lichte violett färbender Niederschlag aus, der nach A (S. 86) und beim Schmelzen mit Soda auf der Kohle (s. S. 67) leicht gekennzeichnet werden kann. *Silbercyanid* ist in gleicher Weise auf der Kohle, sowie durch die Cyanreaktion (s. S. 73) und das auf S. 91, 4a angegebene Verhalten zu charakterisieren.

Kieselsäure, die sich gallertartig, besonders in der Wärme abscheidet, wird nach dem Trocknen durch die auf S. 52 unter e) angegebene Probe gekennzeichnet. Falls sie vorhanden, verdampfe man die Lösung, samt dem Niederschlage, zur vollständigen Abscheidung der Kieselsäure, im Wasserbade zur staubigen Trockne, durchfeuchte den Verdampfungsrückstand mit Salpetersäure, ziehe ihn nach etwa 10 Minuten langem Stehen mit Wasser aus und prüfe den Auszug (er kann im wesentlichen nur Alkalien enthalten) weiter.

Schwefelwasserstoff, *Schwefeldioxyd*, *Kohlendioxyd* und *Cyanwasserstoff* kennzeichnen sich durch den Geruch, bezüglich durch die auf S. 43, 44, 51 und 58 angegebenen Reaktionen.

b) Liegt eine Lösung der zu untersuchenden Substanz in *Salpetersäure* (s. S. 76 c) vor, so beginne man die weitere Untersuchung bei A (S. 86); handelt es sich dagegen um eine Lösung des Untersuchungsobjektes in *Salzsäure* oder in *Königswasser* (s. S. 76 d), so beginne man die weitere Untersuchung derselben bei B (Tab. I).

Zur Trennung der Basen bedient man sich *nacheinander* folgender Gruppenreagenzien: *Salzsäure*, *Schwefelwasserstoff*, *Ammoniumsulfid* und *Ammoniumkarbonat*.

Entsteht durch eines der genannten Reagenzien in *einer Probe* der Auflösung ein Niederschlag, so versetze man alsdann die ganze Menge mit einem *zur vollständigen Ausfällung erforderlichen* Quantum des betreffenden Reagens, sammle hierauf den Niederschlag auf einem Filter, wasche ihn sorgfältig aus und prüfe alsdann das Filtrat (nachdem man sich überzeugt hat, daß die Ausfällung auch eine vollständige war, d. h., daß durch weiteren Zusatz des angewendeten Gruppenreagens in dem Filtrate kein Niederschlag mehr entsteht) mit dem nächstfolgenden Gruppenreagens. Die einzelnen Niederschläge sind nach den unter Gruppe A, B, C, D usw. angegebenen Verfahren weiter zu untersuchen.

Übersicht des Verhaltens der Basen gegen die Gruppenreagenzien.

Gruppe A. Durch *Salzsäure* werden als Chloride gefällt, die sich in einem Überschusse des Fällungsmittels nicht wieder lösen:

<i>Silber</i> : weiß, käsig	} vollständig
<i>Quecksilberoxydul</i> : weiß, pulverig	
<i>Blei</i> : weiß, kristallinisch, unvollständig fällbar.	} fällbar

Gruppe B. Durch *Schwefelwasserstoff* werden aus saurer Lösung als Sulfide gefällt:

<i>Quecksilber</i> : schwarz,	<i>Arsen</i> : gelb,
<i>Blei</i> : schwarz,	<i>Antimon</i> : orangerot,
<i>Wismut</i> : schwarz,	<i>Zinnoxidul</i> : braun,
<i>Kupfer</i> : blauschwarz,	<i>Zinnoxid</i> : gelb,
<i>Cadmium</i> : gelb,	<i>Platin</i> : schwarzbraun,
<i>Gold</i> : schwarzbraun.	

a) Von diesen durch Schwefelwasserstoff gefällten Metallen sind in *Ammoniumsulfid löslich*: *Arsen*-, *Antimon*-, *Stanni*-, *Platin*- und *Goldsulfid*; die beiden letzteren nur zum Teil. *Stannosulfid* löst sich nur in gelbem *Ammoniumsulfid*.

b) In *Ammoniumsulfid* sind *unlöslich*: *Quecksilber*-, *Blei*-, *Wismut*-, *Kupfer*¹ und *Cadmiumsulfid*.

Gruppe C. Bei Gegenwart von Ammoniumchlorid werden durch Ammoniumsulfid *Schwefelwasserstoff* aus *ammoniakalischer Lösung* gefällt (nicht dagegen aus salzsaurer Lösung):

als *Sulfide*:

<i>Kobalt</i> : schwarz,	<i>Zink</i> : weiß,
<i>Nickel</i> : schwarz,	<i>Mangan</i> : meist fleischrot, an der
<i>Eisen</i> : schwarz,	Luft allmählich in braun-
	schwarz übergehend.

als *Hydroxyde*:

<i>Aluminium</i> : weiß,	<i>Chrom</i> : graublau,
eventuell als <i>Phosphate</i> und <i>Oxalate</i> :	
<i>Calcium</i> , <i>Strontium</i> , <i>Barium</i> , <i>Magnesium</i> : weiß.	

Gruppe D. Durch Schwefelwasserstoff und Ammoniumsulfid (bei Gegenwart von Ammoniumchlorid) werden nicht gefällt, wohl aber durch *Ammoniumkarbonat* als *Karbonate*:

Calcium, *Strontium*, *Barium*: weiß.

Gruppe E. Lösungen, die durch Salzsäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniumsulfid und Ammoniumkarbonat nicht gefällt werden oder von den dadurch entstandenen Niederschlägen abfiltriert sind, können von Basen noch enthalten:

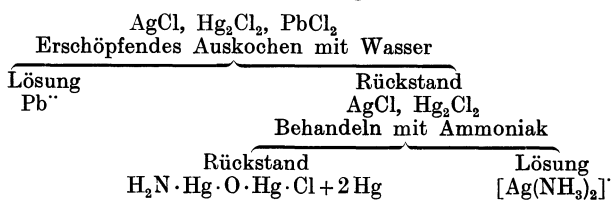
Magnesium, *Kalium*, *Natrium*, *Lithium*.

Ammoniumsalze sind in der ursprünglichen Substanz nachzuweisen.

¹ Kleine Mengen von Kupfersulfid werden von Ammoniumsulfid, namentlich von stark gelbem, gelöst.

Schema des Trennungsganges Gruppe A.

Salzsäureniederschlag.



Gruppe A.

Salzsäureniederschlag¹.

Entsteht durch Salzsäure in einer Probe der neutralen oder schwach salpetersauren Lösung des Untersuchungsobjektes *kein Niederschlag*, so gehe man zur weiteren Prüfung der mit Salzsäure sauer gemachten Lösung zu B (Tab. I) über. *Entsteht* dagegen durch Salzsäure *ein Niederschlag*, der sich in einem Überschuß des Fällungsmittels nicht wieder löst², so behandle man die ganze Menge der Lösung in gleicher Weise. Es werden gefällt: *Quecksilberoxydul* als Hg_2Cl_2 , *Silber* als AgCl , *Blei* als PbCl_2 (unvollständig). Der Niederschlag werde abfiltriert, mit wenig kaltem, salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und alsdann mit viel Wasser ausgekocht:

In Lösung geht:
Bleichlorid.

a) *Kaliumdichromat* fällt daraus gelbes Bleichromat, namentlich nach Zusatz von etwas Natriumacetatlösung.

b) *Verdünnte Schwefelsäure*, im Überschuß (3 Raumteile) zugesetzt, scheidet weißes Bleisulfat aus.

Ungelöst bleiben:
Chlorsilber, Quecksilberchlorür.

Mit *Ammoniak* übergossen, geht Chlorsilber in Lösung und kann aus der nötigenfalls filtrierten Lösung durch Salpetersäure wieder gefällt werden; *Quecksilberchlorür* wird durch Ammoniak geschwärzt und bleibt ungelöst³.

Das Filtrat von obigem Salzsäureniederschlag werde zur Prüfung nach B (Tab. I) verwendet, nachdem es nötigenfalls durch Eindampfen von Säureüberschuß befreit ist.

¹ Liegt eine Lösung der zu untersuchenden Substanz in Salzsäure oder in Königswasser vor, so ist es überflüssig, auf Gruppe A Rücksicht zu nehmen; man beginne daher die Prüfung bei Gruppe B (Tabelle I).

² Aus Brechweinsteinlösung entsteht durch Salzsäure auch ein Niederschlag, der sich jedoch in einem Überschusse der Säure wieder löst; ähnlich verhalten sich unter Umständen auch Wismutsalzlösungen.

³ Bei Gegenwart von Quecksilber kann das Silber nach der Gleichung $2\text{Ag} + \text{Hg} = 2\text{Ag} + \text{Hg}^{\cdot\cdot}$ nach vorübergehender Lösung wieder völlig ausgeschieden werden. Zweckmäßig wird daher der durch Ammoniak geschwärzte Rückstand mit Königswasser behandelt. Quecksilber geht als Chlorid in Lösung, Silber bleibt als käsiges Chlorsilber ungelöst.

IV. Untersuchung der Säuren.

Da bei Berücksichtigung der Löslichkeitsverhältnisse und der Farbe des Untersuchungsobjektes die Anwesenheit gewisser Basen die gleichzeitige Anwesenheit gewisser Säuren ausschließt, so überlege man, ehe man zur Prüfung auf die Säuren schreitet, welche Säuren, bei Berücksichtigung der gefundenen Basen, in dem gegebenen Falle überhaupt vorhanden sein können.

a) *Ist die Substanz in Wasser löslich ohne saure Reaktion:*

so kann bei Gegenwart einer andern Base als der *Alkalimetalle* und des *Ammoniums* weder *Kieselsäure*, noch *Kohlensäure*, noch *Phosphorsäure*, noch *Oxalsäure* vorhanden sein, und umgekehrt.

b) *Ist die Substanz in Wasser löslich ohne alkalische Reaktion:*

so kann bei Gegenwart eines *Schwermetalls* kein *Sulfid* in der Substanz enthalten sein, ebensowenig kann sich bei Anwesenheit von *Blei* gleichzeitig *Schwefelsäure*, *Brom* oder *Jod* vorfinden.

c) *Ist die Substanz in Wasser mit neutraler oder saurer Reaktion löslich:*

so kann bei Anwesenheit von *Barium* und *Strontium* keine *Schwefelsäure* vorhanden sein, ebensowenig bei Anwesenheit von *Silber*- oder *Merkurosalz* gleichzeitig *Chlor*, *Brom* oder *Jod*.

Darstellung des Sodauszuges.

Die Prüfung auf Säuren erfolgt im allgemeinen im Sodauszug. Etwa 1—2 g Substanz werden mit einem Überschuß von konz. Sodalösung unter Ersatz des verdampfenden Wassers 5—10 Minuten gekocht und filtriert. Der Niederschlag (Karbonate und Hydroxyde der Metalle) wird einmal mit Wasser gewaschen und dient gegebenenfalls zum Nachweis von schwerlöslichen Sulfiden (s. S. 92). Das Filtrat enthält die Säuren als Natriumsalze.

Die Herstellung des Sodauszuges erübrigt sich, wenn außer den Alkalien keine Metalle vorhanden sind.

Die Metalle, die Anionen zu bilden vermögen, finden sich ebenfalls im Sodauszug: Arsen als Arsenit, Arseniat, Sulfarseni(a)t, Antimon in den entsprechenden Verbindungsformen, Zinn gelegentlich als Stannit (oder Stannat), Eisen als Ferro- oder Ferricyanid, Chrom als Chromat und Mangan als Permanganat. Gelegentlich gehen in den Sodauszug kleine Mengen von Cu, Pb, Al und Zn, die dann beim Neutralisieren des Sodauszuges als Hydroxyde ausfallen und ohne weitere Berücksichtigung abfiltriert

werden. Beim Neutralisieren und Ansäuern können sich weiterhin abscheiden: Kieselsäure, Schwefel aus Thiosulfaten und die Sulfide des Arsens, Antimons und Zinns, welche letztere an der Farbe leicht kenntlich sind und gegebenenfalls nach Tab. II b zu identifizieren sind.

Auch eine Reihe anderer Metalle können bei Gegenwart von komplexbildenden Anionen, wie Cyanid, Tartrat und Oxalat, in den Sodauszug übergehen. Es können hierdurch gelegentlich Schwierigkeiten auftreten, doch lassen sich keine allgemeinen Regeln zu ihrer Vermeidung aufstellen.

Vorprüfung auf Säuren (Anionen).

Ein systematischer Trennungsgang wie bei den Kationen, d. h. eine aufeinanderfolgende Abscheidung der Ionengruppen durch einzelne Reagenzien, ist bei den Anionen nicht bekannt. Nach der Tabelle VIII kann man jedoch die An- oder Abwesenheit verschiedener Anionengruppen mit Hilfe von einzelnen Reagenzien feststellen, doch hat diese Prüfung den Charakter einer Vorprüfung. Der Nachweis der Säuren muß durch die unter „Einzelprüfung auf Säuren“ angeführten Reaktionen bewerkstelligt werden.

Man beginne die Prüfung mit Jodkalium und Jodjodkalium auf das Vorhandensein von oxydierenden und reduzierenden Säuren.

Man versetze eine kleine Probe des Sodauszuges mit Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaktion und gebe Jodkaliumlösung im Überschuß hinzu. Wird Jod frei gemacht (eventuell Prüfung mit Stärkelösung), so kommen die unter 1 angeführten Säuren in Betracht. Die Prüfung auf Gruppe 2 mit Jodjodkali erübrigt sich dann¹. Wurde aus Jodkaliumlösung kein Jod ausgeschieden, so versetze man eine zweite schwach angesäuerte Probe des Sodauszuges mit einem Tropfen einer etwa n/10 Jodjodkaliumlösung. Tritt Entfärbung ein, so kann eine der unter 2 angegebenen Säuren vorhanden sein.

Eine weitere Probe des mit *Salpetersäure* genau neutralisierten Sodauszuges versetze man mit Silbernitratlösung. Tritt keine Fällung ein, so erhitze man, da Formiate erst in der Wärme mit Silbernitrat unter Abscheidung von Silber reagieren. Findet auch jetzt keine Fällung statt, so sind die unter 3, 4 und 5 angegebenen Säuren nicht vorhanden. Entsteht dagegen ein Niederschlag, so können Säuren von einer Gruppe oder von allen dreien vorhanden sein. Man beachte die Farbe, da diese einen weiteren Hinweis ge-

¹ Die gleichzeitige Anwesenheit von oxydierenden und reduzierenden Säuren ist im allgemeinen nicht möglich, da sie sich gegenseitig beeinflussen. Denkbare Kombinationen zwischen oxydierenden und reduzierenden Säuren können nicht berücksichtigt werden.

stattet. Unter Umständen treten auch Farbwechselläufe. So fallen die Silbersalze von Thiosulfat, Sulfit und Hypophosphit zunächst weiß aus, gehen aber, besonders beim Erwärmen, alsbald unter Gelb- und Braunfärbung in schwarz (Ag_2S , Ag) über. Wegen dieser Farbänderung sind diese Säuren sowohl unter 4 wie unter 5 aufgeführt.

Den mit Silbernitrat erhaltenen Niederschlag untersuche man dann auf seine Löslichkeit in Salpetersäure. Löst er sich darin, so ist Gruppe 3 nicht vorhanden; tritt keine Lösung ein, so koche man mit Salpetersäure, da die Fällungen einiger Säuren der Gruppe 4 und 5, z. B. Ag_2S , AgJO_3 , AgBrO_3 , Ag (aus Phosphit, Hypophosphit und Formiat) erst in der Hitze in HNO_3 löslich sind.

Bleibt auch jetzt noch der Niederschlag ganz oder zum Teil ungelöst, so kommen Säuren der Gruppe 3 in Betracht.

Ob gleichzeitig auch Säuren der Gruppe 4 und 5 vorhanden sind, entscheide man in diesem Falle durch die Einzelprüfungen.

Ferner wird eine Probe des neutralisierten Sodaauszuges mit Bariumchloridlösung versetzt. Fällt kein Niederschlag, so sind die unter 6 und 7 angeführten Säuren nicht vorhanden (s. Tab. VIII Anm.); im gegenteiligen Falle prüfe man den entstandenen Niederschlag auf seine Löslichkeit in Salzsäure. Löst er sich, so kommen Säuren der Gruppe 7 in Betracht, löst er sich nicht oder nur teilweise, so ist eine Säure der Gruppe 6 vorhanden.

Durch Beobachtung der vorstehenden Tatsachen und durch eine sinnentsprechende Verwendung der Tabelle wird man eine Reihe von Säuren von der Einzelprüfung ausschließen können. Hat man z. B. einen in Salzsäure löslichen Niederschlag mit Bariumchlorid (Gr. 7) erhalten und ist die Prüfung auf oxydierende Substanzen nach Gruppe 1 negativ verlaufen, so ist es unnötig, auf Chromate, Arseniate, Antimoniate und Jodate zu prüfen, ebenso können bei negativem Ausfall der Prüfung auf reduzierende Substanzen nach Gruppe 2 keine Sulfite, Thiosulfate, Arsenite und Antimonite zugegen sein usw.

Einzelprüfung auf Säuren.

Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff.

a) Bei Abwesenheit von Cyanverbindungen, s. S. 73.

Zur Prüfung auf Halogenwasserstoffsäuren benutze man den mit Salpetersäure angesäuerten Sodaauszug (A); bei Gegenwart von Silber (Wismut) behandle man eine Probe der ursprünglichen Substanz mit zerkleinertem Zink und verdünnter Schwefelsäure, bis die lebhafteste Wasserstoffentwicklung beendet ist. Das Filtrat versetze man mit verdünnter Salpetersäure und benutze diese Lösung (B) zur Prüfung nach 1, 2 und 3.

1. *Chlorwasserstoff*. Eine Probe der Lösung A oder B werde mit einem Tropfen Silbernitratlösung (1:20) versetzt. Ist der hierdurch hervorgerufene Niederschlag, nach dem Umschütteln und darauffolgendem Absetzenlassen der Mischung im Dunkeln, *rein weiß* gefärbt, so ist *nur Chlorwasserstoff*¹ zugegen, ist der entstandene Niederschlag dagegen *gelblich* oder *gelb* gefärbt, so ist auch *Brom-* oder *Jodwasserstoff* vorhanden. Im letzteren Falle prüfe man auf Chlorwasserstoff nach 1a und 1b, auf *Brom-* und *Jodwasserstoff* nach 2 und 3.

Sind die Lösungen A oder B *gefärbt* (durch Chromate usw.), so lasse man den durch einen Tropfen Silbernitratlösung entstandenen Niederschlag absetzen und wasche ihn zur Beurteilung der Farbe einmal mit Wasser durch Dekantieren aus.

a) Man füge obiger, zunächst nur mit einem Tropfen Silbernitratlösung versetzten Flüssigkeit *tropfenweise* weitere Silbernitratlösung zu und schüttele die Mischung nach jedem Zusatze kräftig um. Führt man mit dem Zusatz der Silbernitratlösung in dieser Weise fort, bis keine weitere Fällung mehr erfolgt, so scheidet sich hierbei zunächst gelbes *Silberjodid*, dann blaßgelbes *Silberbromid* und schließlich *reinweißes Silberchlorid* aus.

b) Diesen, durch überschüssiges Silbernitrat (nach 1a) erhaltenen Niederschlag wasche man im Reagenzglas (durch Dekantieren) mit heißem, salpetersäurehaltigem Wasser solange aus, bis in der klar abgegossenen Flüssigkeit durch Salzsäure keine Trübung mehr eintritt, trenne dann die überstehende Flüssigkeit möglichst vollständig von dem Niederschlage und schüttele letzteren schließlich mit der 10fachen Menge Ammoniumcarbonatlösung² kräftig 1 Minute lang. Hierauf filtriere man und versetze das klare Filtrat mit einem Tropfen Kaliumbromidlösung (1:10). Bei Gegenwart von *Silberchlorid* tritt eine *starke*, milchige Trübung ein, die sich allmählich zu käsigen Flocken vereinigt.

2. *Bromwasserstoff*. Der nach 1 (s. oben) durch einen Tropfen Silbernitratlösung erhaltene Niederschlag sieht *blaßgelb* aus.

a) Das bei der Prüfung nach 1b von dem Ammoniumcarbonat *nicht gelöste* Halogensilber werde einige Zeit mit zerkleinertem Zink und verdünnter Schwefelsäure behandelt, die

¹ Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Bromat und Jodat ist der Ausfall eines weißen Niederschlages nicht beweisend für das Vorhandensein von Chlorid, da insbesondere Jodat ein schwer lösliches, weißes Silbersalz bildet. Auf Zusatz von schwefliger Säure ändern die Silbersalze von Bromat bzw. Jodat ihre Farbe in blaßgelb bzw. gelb.

² 1 Teil zerriebenes, durchscheinendes käufliches Ammoniumcarbonat, gelöst in 9 Teilen Wasser.

Flüssigkeit nach Beendigung der lebhaften Wasserstoffentwicklung filtriert, alsdann mit etwas Chloroform und schließlich *tropfenweise* mit starkem Chlorwasser versetzt. Nach Zusatz jedes Tropfens Chlorwasser werde die Mischung kräftig umgeschüttelt: Gelb- bis Braunfärbung des Chloroforms. Ein *Überschuß* an Chlorwasser ist zu vermeiden.

Sollte durch Zusatz des Chlorwassers zunächst eine *Violett-färbung* des Chloroforms: **Jod**, eintreten, so setze man unter kräftigem Umschütteln weiter *tropfenweise* Chlorwasser zu, bis die Violettfärbung verschwunden ist. Ein weiterer kleiner Zusatz von Chlorwasser ruft dann bei Gegenwart von Bromwasserstoff schließlich eine gelbe oder braune Färbung des Chloroforms hervor.

Zu der Prüfung 2a kann meist auch unmittelbar ein Teil der Lösung A bzw. B (S. 89) verwendet werden, jedoch treten bei Gegenwart von leicht oxydierbaren Substanzen (z. B. SnCl_2 , FeCl_2) die Brom- oder Jodfärbungen des Chloroforms erst dann ein, wenn jene Substanzen durch das zugesetzte Chlorwasser oxydiert sind.

b) Eine Probe der ursprünglichen Substanz werde, wenn sie nicht gleichzeitig Chromate und Chloride enthält, mit der gleichen Menge Braunsteinpulver gemischt und das Gemisch mit der 2—3fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure gelinde erwärmt: Entwicklung von braunen Bromdämpfen.

3. *Jodwasserstoff*. Der nach 1 (S. 90) durch einen Tropfen Silbernitratlösung erhaltene Niederschlag sieht *gelb* aus.

a) Die Gegenwart von Jodwasserstoff ergibt sich bereits bei der Prüfung 2a: Violettfärbung des Chloroforms.

b) Eine Probe der ursprünglichen Substanz werde mit Eisenchloridlösung gelinde erwärmt, die Mischung mit Wasser verdünnt und mit Stärkelösung versetzt: Blaufärbung.

β) Bei Anwesenheit von Cyanverbindungen.

4. Um *Chlor-, Brom-, Jodwasserstoff neben Cyanverbindungen* nachzuweisen, werde der durch *überschüssige* Silbernitratlösung in salpetersaurer Lösung (A bzw. B, S. 90) erhaltene Niederschlag durch Dekantieren im Reagensglase ausgewaschen, noch feucht mit einer Mischung gleicher Raumteile konzentrierter Schwefelsäure und Wasser übergossen und die Mischung einige Minuten gekocht:

a) Löst sich der Niederschlag (namentlich nachdem das Auskochen mit Schwefelsäure wiederholt ist) *vollständig*, so ist weder Chlor-, noch Brom-, noch Jodwasserstoff vorhanden.

b) Löst sich der Niederschlag *nur teilweise*, so koche man das Ungelöste nach dem Dekantieren der darüberstehenden Lösungen abermals mit obiger Schwefelsäuremischung aus, lasse erkalten, verdünne mit Wasser und wasche das Ungelöste durch Dekantieren aus. Hierauf prüfe man es nach 1 b (S. 90) mit Ammoniumkarbonatlösung auf *Chlor* und nach 2 a (S. 90) auf *Brom* und *Jod*.

5. *Unterchlorige Säure*. Beim Versetzen des Sodaauszuges mit Kaliumjodidlösung wird Jod in Freiheit gesetzt. Um auf gleichzeitig vorhandenes Chlorid oder Chlorat zu prüfen, schüttele man den mit Schwefelsäure schwach angesäuerten Sodaauszug einige Zeit mit metallischem Quecksilber und benutze das Filtrat zur Prüfung auf Chlorid und Chlorat in der üblichen Weise.

6. *Chlorsäure*. Der mit Salpetersäure angesäuerte Sodaauszug werde mit Silbernitrat versetzt. Entsteht hierbei kein Niederschlag, so füge man schweflige Säure hinzu, war dagegen mit Silbernitrat ein Niederschlag entstanden, so fälle man mit Silbernitrat im Überschuß und füge zu dem klaren Filtrat schweflige Säure. Hinterbleibt nach dem Aufkochen (Ag_2SO_3 löst sich erst in der Hitze) ein weißer käsiger Niederschlag von Silberchlorid, so war *Chlorat* anwesend. War der Niederschlag nicht rein weiß, so identifiziere man ihn nach gründlichem Auswaschen (nach S. 90 1 b) als Chlorsilber.

7. *Überchlorsäure*. Der mit Essigsäure angesäuerte Sodaauszug werde in der Kälte mit gesättigter Kaliumazetatlösung versetzt. Der mit wenig kaltem Wasser gewaschene Niederschlag werde in heißem Wasser gelöst und mit einigen Tropfen Methylenblaulösung versetzt: bronzerfarbene, glitzernde Fällung, besonders gut in der Aufsicht wahrnehmbar.

8. *Schwefelsäure*. Der Sodaauszug wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert, erwärmt und die klare Lösung mit wenig Bariumchloridlösung versetzt: weißer, feinkörniger Niederschlag. Bei Gegenwart von Kieselfluorwasserstoffsäure bzw. Kieselsäure und Flußsäure ist der entstandene Niederschlag durch die Heparprobe als Sulfatniederschlag zu identifizieren.

9. *Schwefelwasserstoff*. Enthält die Substanz leicht lösliche Sulfide, so entwickelt sie beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure Schwefelwasserstoff, der durch den Geruch und die Bräunung von Bleipapier erkannt werden kann. Schwerlösliche Sulfide — sie sind stark farbig — entwickeln mit verdünnter Salzsäure erst nach Zugabe von granuliertem Zink Schwefelwasserstoff, jedoch können auch andere Schwefelverbindungen (Thiosulfat, Sulfid, elementarer Schwefel) unter diesen Bedingungen zu Schwefelwasserstoff reduziert werden. Bei Anwesenheit dieser Schwefelverbindungen prüft man auf Schwefelwasserstoff im Sodaauszug, wie unter 10 angegeben, und im ausgewaschenen Rückstand des Sodaauszuges. Letzterer wird mit Zink und Salzsäure auf Schwefelwasserstoff geprüft.

Schwerlösliche Sulfide geben bei der Lösung der Substanz in Königswasser meist eine Abscheidung von Schwefel in zusammengeballten Massen.

10. Schweflige Säure und unterschweflige Säure (Thiosulfat).

Beim Übergießen der Substanz mit verdünnter Schwefelsäure sowie beim Ansäuern des Sodaauszuges entwickeln Sulfite und Thiosulfate Schwefeldioxyd, das durch den Geruch und durch die vorübergehende Blaufärbung von Jodatstärkepapier erkannt werden kann. Bei Thiosulfaten findet gleichzeitig eine allmähliche Abscheidung von Schwefel statt. Wenn die Schwefelabscheidung unterbleibt, so handelt es sich nur um Sulfit, tritt sie dagegen auf, so werde zur Trennung von Sulfit, Thiosulfat und Sulfid der Sodaauszug mit überschüssiger Zinkammonchloridlösung¹ versetzt. Der ausfallende Niederschlag, der aus Zinksulfid besteht und durch Übergießen mit verdünnter Salzsäure auf Schwefelwasserstoff geprüft werden kann, wird abfiltriert. Das Filtrat wird mit Essigsäure genau neutralisiert (Vorsicht, bei Thiosulfat nicht übersäuern) und mit neutraler Strontiumnitratlösung versetzt. Ein ausfallender Niederschlag, der aus Strontiumsulfid und Strontiumsulfat bestehen kann, wird abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Im Filtrat kann Thiosulfat durch die Schwefelabscheidung beim Erwärmen mit Salzsäure nachgewiesen werden. Der ausgewaschene Niederschlag wird auf Sulfit untersucht durch Übergießen mit verdünnter Salzsäure. Es entweicht Schwefeldioxyd und die salzsaure Lösung entfärbt Jodlösung.

11. *Salpetersäure*. Der Sodaauszug werde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit dem gleichen Volum konzentrierter Schwefelsäure gemischt und die *heiße* Mischung alsdann mit Eisenvitriollösung überschichtet: Braune, bisweilen erst allmählich auftretende Zone an der Berührungsfläche.

Nitrite, Chromate, Jodide, Bromide, Chlorate, Bromate, Jodate, Ferri- und Ferrocyanide, Rhodanide, Thiosulfate und Sulfite können die Reaktion stören.

Nitrit wird durch längeres Kochen des mit Essigsäure schwach angesäuerten Sodaauszuges mit Ammoniumsulfatlösung zersetzt. Die vom Nitrit befreite Lösung werde, falls Chlorate, Bromate und Jodate vorhanden sind, zunächst mit schwefliger Säure im Überschuß versetzt und aufgekocht, andernfalls werde sie direkt mit Silberperchloratlösung² und Natriumazetatlösung versetzt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat nötigenfalls nach dem Einengen, wie oben, auf Salpetersäure geprüft.

12. *Salpetrige Säure*. Der mit Essigsäure angesäuerte Sodaauszug ergibt beim Versetzen mit Ferrosulfatlösung sofort eine schwarzbraune Färbung. Die Reaktion kann gestört werden durch Säuren der Gruppe I (Tab. VIII) und durch Ferrocyanid, Ferricyanid und Rhodanid.

¹ Zinkchlorid wird in Wasser gelöst und solange mit Ammoniak versetzt, bis sich der zunächst ausfallende Niederschlag wieder gelöst hat.

² Zur Darstellung von Silberperchloratlösung wird Silbernitratlösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Natronlauge versetzt und das ausgefallene Silberoxyd solange mit heißem Wasser ausgewaschen, bis im Waschwasser mit Diphenylaminschwefelsäure kein Nitrat mehr nachweisbar ist. Der Silberoxydniederschlag wird in möglichst wenig verdünnter Überchlorsäure gelöst.

13. *Kohlensäure*. Eine Probe der ursprünglichen Substanz werde mit Wasser angeschüttelt, das Gemisch aufgeköcht und alsdann mit Salzsäure vorsichtig versetzt: Entwicklung eines geruchlosen Gases (Aufbrausen), das beim Annähern eines mit Barytwasser befeuchteten Glasstabes diesen *sofort* weiß beschlägt. Bei Gegenwart von Sulfit tritt gleichfalls eine Baryttrübung auf. In diesem Falle schüttele man die Ursubstanz statt mit Wasser mit Kaliumchromatlösung an.

14. *Phosphorsäure*. Die Prüfung auf Phosphorsäure wird im allgemeinen vor und in der Ammoniumsulfidgruppe (s. Tab. III) vorgenommen. Sollte mit Schwefelwasserstoff kein Niederschlag entstanden sein, so wird zur Prüfung auf Phosphorsäure die ursprüngliche Substanz mit verdünnter Salpetersäure erwärmt, gegebenenfalls filtriert und das Filtrat mit einem mehrfachen Volumen salpetersaurer Ammonmolybdatlösung versetzt: gelber, kristalliner Niederschlag (Ferro- und Ferricyanide sind zuvor mit Silbernitrat zu entfernen).

Enthält die Substanz nur Alkalimetalle, also nur K-, Na-, Li- und NH_4 -Verbindungen (aber keine Arsensäure), so wird die wäßrige Lösung der Substanz mit Salzsäure stark angesäuert, mit Ammoniak alkalisiert und mit Magnesiumsulfat versetzt: sofort oder nach einiger Zeit weißer kristalliner Niederschlag, der nach dem Filtrieren und Auswaschen mit Wasser durch Silbernitrat gelb gefärbt wird (Rotbraunfärbung deutet auf Arsensäure hin).

15. *Borsäure*. Sie wird in der ursprünglichen Substanz mit Hilfe der Boresterreaktion (s. S. 51a) nachgewiesen.

Über die Curcumareaktion der Borsäure s. S. 51.

16. *Oxalsäure*. Der mit Essigsäure angesäuerte Sodaauszug werde mit wenig Calciumchloridlösung versetzt: allmählich weiße Trübung oder Fällung.

Ist gleichzeitig *Flußsäure* vorhanden, so filtriere man den Niederschlag ab, wasche ihn mit Wasser aus und erwärme ihn mit verdünnter Schwefelsäure. Die erwärmte Mischung entfärbt einen zugesetzten Tropfen Permanganatlösung (1 : 1000) bei Gegenwart von Oxalsäure.

Gelegentlich kann auch *Ferrocyanid* eine Störung bedingen. In diesem Fall entferne man das Ferrocyanid durch Erhitzen mit Kupfersulfatlösung und schwefliger Säure und prüfe im Filtrat, nachdem man die schweflige Säure restlos verkocht hat, mit Calciumsulfatlösung auf Oxalsäure.

Bei Gegenwart von **Silber** oder von **Zinn** verwende man zur Prüfung auf Oxalsäure einen Auszug des Untersuchungsmaterials mit verdünnter Salzsäure (A). Letzterer werde bei

Gegenwart von **Zinn** zunächst durch H_2S davon befreit, aus dem Filtrat der Schwefelwasserstoff durch Erwärmen verjagt und die klare Flüssigkeit dann mit Natriumkarbonatlösung *im Überschuß* gekocht. Bei Anwesenheit von **Silber** kann der Auszug (A) direkt mit Natriumkarbonatlösung *im Überschuß* gekocht werden. Nach dem Filtrieren sind diese Flüssigkeiten schließlich mit Essigsäure zu übersättigen und mit *wenig* Calciumchloridlösung zu versetzen.

17. Ameisensäure.

1. Beim Verreiben der ursprünglichen Substanz mit saurem Kaliumsulfat tritt ein stechender Geruch auf.

2. Eine Probe der Substanz werde mit einem Überschuß von verdünnter Schwefelsäure versetzt und destilliert. Das Destillat gibt:

a) mit 0,2 Resorcin versetzt und mit konz. Schwefelsäure unterschichtet beim Erwärmen der letzteren einen orangefarbenen Ring, der oberhalb der Trennungslinie beider Flüssigkeiten liegt (s. auch Wein- und Oxalsäure).

b) beim Erwärmen mit Quecksilberchlorid und Natriumazetat eine weiße Fällung von Kalomel. Bei gleichzeitigem Vorhandensein von schweflicher Säure ist diese zuvor mit Bariumchloridlösung auszufällen.

18. Essigsäure.

a) Eine Probe der ursprünglichen Substanz werde in einem Porzellanschälchen mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure *gelinde* erwärmt oder in einem Mörser mit saurem Kaliumsulfat verrieben und die Mischung mit einem Uhrglase *bedeckt* 5—10 Minuten lang beiseite gestellt: Geruch nach Essigsäure.

b) Eine Probe der ursprünglichen Substanz werde mit dem gleichen Raumteile Alkohol und konz. Schwefelsäure in einem Reagenzglas bis nahe zum Kochen erhitzt: Geruch nach Essigäther, besonders nachdem die Mischung *einige Zeit gestanden hat*. (Bei Gegenwart von Oxydationsmitteln unbrauchbar.)

c) In zweifelhaften Fällen sind zum Vergleiche diese Reaktionen mit einem essigsäuren Salze auszuführen, oder ist die Kakodylreaktion (s. S. 62) zur Anwendung zu bringen.

19. Weinsäure.

a) Bei Gegenwart von Weinsäure tritt zunächst *Bräunung* und zugleich Geruch nach Karamel, schließlich Schwärzung auf, wenn man eine Probe der ursprünglichen Substanz auf dem Platinbleche oder Tiegeldeckel langsam erhitzt.

Die gleichen Erscheinungen treten auch ein bei der Prüfung des Untersuchungsmateriales auf Kalium und Natrium (s. Gruppe E a), wenn die Weinsäure nicht durch Anwendung oxydierender Lösungsmittel (Salpetersäure, Königswasser) zerstört worden ist.

b) Der Sodauszug wird mit Ameisensäure sauer gemacht und bis fast zur Trockne eingedampft. Hierauf setze man 20 Tropfen

ameisensaure Calciumlösung von 10 vH zu und stelle das Gemisch einige Zeit beiseite: *allmähliche* Ausscheidung farbloser Kristalle, die nach wiederholtem Abspülen mit *wenig* Wasser nach 19a oder 19d als Calciumtartrat weiter identifiziert werden können.

c) Kocht man eine Probe der ursprünglichen Substanz oder einen schwach salzsauren Auszug mit Kaliumkarbonatlösung, filtriert, übersättigt das Filtrat mit Essigsäure und dampft bis fast zur Trockne ein, so scheiden sich *nach einiger Zeit* kleine, weiße Kristalle von Weinstein ab, die nach dem Auswaschen mit wenig Wasser beim Erhitzen auf dem Platinblech unter Entwicklung von Karamelgeruch schwarz werden.

d) Der Sodauszug werde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit etwa 0,2 g Resorcin versetzt und mit 5 ccm konz. Schwefelsäure unterschichtet. Erwärmt man über kleiner Flamme *nur* die konz. Schwefelsäure, so entsteht bei Gegenwart von *Weinsäure* eine Rotviolettffärbung der konz. Schwefelsäure (s. auch S. 64).

Die Gegenwart von Nitrat, Thiosulfat und Säuren der Gruppe I (Tab. VIII) stört die Reaktion.

Bei ihrer Gegenwart prüfe man die oben nach 19b und c erhaltenen Kriställchen von Calciumtartrat bzw. Weinstein nach dem Lösen in verdünnter Schwefelsäure. Da aber bei Anwesenheit von Komplexbildnern, wie Al^{+++} , Fe^{+++} , Cr^{+++} , mit der Abscheidung als Calciumtartrat oder Weinstein nicht mit Sicherheit zu rechnen ist, verfähre man in solchen Fällen folgendermaßen. Man säure den Sodauszug schwach mit Schwefelsäure an und gebe Kupfersulfat und schweflige Säure im Überschuß hinzu, erwärme und filtriere. Das Filtrat werde zur Vertreibung der schwefligen Säure einige Zeit gekocht und mit zerkleinertem Zink digeriert, bis eine Probe mit Diphenylaminschwefelsäure keine Nitratreaktion mehr gibt. Die vom Kupferschlamm abfiltrierte Lösung prüfe man, wie oben, mit Resorcinschwefelsäure.

20. *Cyan-, Ferrocyano-, Ferricyano- und Rhodanwasserstoff*. Über den Nachweis dieser Säuren s. S. 73. Enthält die untersuchte Substanz **Quecksilber**, so ist für den Nachweis des *Cyanwasserstoffs* eine Probe mit Wasser auszukochen, die filtrierte Lösung durch Schwefelwasserstoff von Quecksilber zu befreien und alsdann das Filtrat in der üblichen Weise (s. S. 74) auf Cyanwasserstoff zu prüfen.

21. *Fluorwasserstoff*. Über den Nachweis von Fluor s. S. 72. Zur Erkennung von Fluor in *fluorhaltigen Silikaten* (Glimmer, Topas, Lepidolith usw.) schmelze man die *sehr feingepulverte* Substanz mit der 3fachen Menge Kalium-Natriumkarbonat im Platintiegel, weiche die Schmelze mit heißem Wasser auf, füge Ammoniumkarbonatlösung zu und digeriere damit einige Zeit. Der entstehende, die Kieselsäure usw. enthaltende Niederschlag werde

abfiltriert, das Filtrat davon mit verdünnter Schwefelsäure bis zur nur noch *schwach* alkalischen Reaktion versetzt, zur Trockne verdampft und der Rückstand in der üblichen Weise auf Fluor geprüft. Ist gleichzeitig *Borsäure* vorhanden, so versagt die Ätzprobe. In diesem Falle ist der eingedampfte Rückstand mit etwas verdünnter Essigsäure aufzunehmen, mit dem gleichen Volumen Calciumchloridlösung und dem doppelten Volumen Glycerin zu versetzen und die Mischung einige Minuten zu erhitzen. Mit dem ausgefallenen und abfiltrierten Calciumfluorid wird nach dem Trocknen die Ätzprobe durchgeführt.

Bei nicht zu *geringen* Mengen von Fluor gelingt der Nachweis neben Kieselsäure auch, wenn man das fluorhaltige Silikat mit konzentrierter Schwefelsäure in einem Reagenzglas erhitzt und das entweichende Gas (SiF_4) durch ein angefeuchtetes Glasrohr in Wasser leitet. Enthält das Gas Fluorsilicium: SiF_4 , so trübt sich das Rohr durch ausgeschiedene Kieselsäure (beim Trocknen des Rohres als weißer Überzug hervortretend) und das Wasser nimmt saure Reaktion an; häufig findet auch in dem Wasser Abscheidung gallertartiger Kieselsäure statt.

22. *Kieselsäure*. Häufig scheidet sich aus dem Sodauszug beim Stehen die Kieselsäure gallertartig ab. Über den Nachweis der Kieselsäure s. S. 73. Bei Gegenwart von *Fluor* ist zum Nachweis von Kieselsäure in der unter 21 S. 96 angegebenen Weise zu verfahren. Der durch Ammoniumkarbonat erhaltene Niederschlag werde mit Hilfe der Schaumprobe (s. S. 52) auf Kieselsäure geprüft.

Soll in der zu untersuchenden Substanz auch der Nachweis von *Überschwefelsäure, Bromsäure, Jodsäure, Bernsteinsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Salicylsäure*, sowie von *Vanadin, Titan, Zirkon, Thorium, Cäsium, Rubidium, Thallium, Beryllium, Cer, Molybdän, Wolfram, Uran, Palladium, Selen* und *Tellur* geführt werden, so ist dies nach den in der ersten Abteilung, bezüglich im Anhang angegebenen Reaktionen, oder durch die Vorprüfung zu bewirken.

Ermittlung der in dem Untersuchungsobjekte vorliegenden Verbindungsformen.

Bei der qualitativen Analyse von Salzgemischen usw. genügt es im allgemeinen nicht, lediglich die in den Untersuchungsobjekten enthaltenen Basen und Säuren zu ermitteln, vielmehr ist es zum vollständigen Abschluß der gestellten Aufgabe, besonders für die Praxis, erforderlich, auch die Verbindungsformen, in welchen die Einzelbestandteile vorliegen, nach Möglichkeit festzustellen.

Man überlege zu diesem Zwecke zunächst, welche Verbindungsformen, unter Berücksichtigung der ermittelten Basen und Säuren, in dem gegebenen Falle überhaupt in Betracht kommen können, und berücksichtige dann weiter die Anhaltspunkte, die hierfür die Farbe, der Geruch, die Reaktion und die sonstige äußere Beschaffenheit des Untersuchungsobjektes, das Verhalten desselben bei den Vorproben, die bei der Ausführung der Analyse beobachteten Löslichkeitsverhältnisse, sowie sonstige charakteristische Eigenschaften und Reaktionen, die die zu vermutenden Verbindungen eventuell zeigen, in dieser Richtung liefern.

Zur weiteren Orientierung über die Löslichkeitsverhältnisse des vorliegenden Untersuchungsobjektes bereite man sich aus 0,5—1 g der fein gepulverten Substanz bei 20—30° nacheinander Auszüge mit Alkohol, Wasser, Salzsäure, bzw. Salpetersäure enthaltendem Wasser und schließlich mit Königswasser, und ermittle, welche von den bei der Analyse gefundenen Basen und Säuren in die einzelnen Auszüge übergegangen sind. Berücksichtigt man dann die Löslichkeitsverhältnisse der eventuell in Frage kommenden Verbindungen, so läßt sich nach obigem Befunde zumeist entscheiden, welche Verbindungsformen in dem Untersuchungsobjekte enthalten waren.

Bei der Herstellung obiger Auszüge ist jedoch das Untersuchungsmaterial zunächst erst mit dem einen Lösungsmittel durch Digestion und darauffolgendes Auswaschen zu erschöpfen, ehe man das Ungelöste mit einem weiteren Lösungsmittel in Berührung bringt. Ferner ist zu berücksichtigen, daß die einzelnen Verbindungen bei der Behandlung mit den verschiedenen Lösungsmitteln zum Teil auch Umsetzungen erleiden können. Auch im letzteren Falle ist, unter Berücksichtigung der Löslichkeitsverhältnisse der in Frage kommenden Verbindungen, meist noch die Entscheidung möglich, welche Stoffe in der zu prüfenden Mischung von vornherein vorliegen, da sie selten darin in äquivalenten Mengen enthalten sind, vielmehr der eine oder andere der sich umsetzenden Bestandteile im Überschuß vorhanden ist.

Zur Identifizierung der vorliegenden Verbindungsformen sind auch die Anmerkungen auf Tab. I, II und IV zu berücksichtigen.

Anhang.

I. Reaktionen einiger seltener Elemente.

1. Vanadin (Vanadinsäure).

a) *Schwefelwasserstoff* und *schweflige Säure* reduzieren die Vanadinsäure (H_3VO_4 bzw. HVO_3) in saurer Lösung zu *Vanadindioxyd*: VO_2 , das mit blauer Farbe gelöst bleibt.

b) *Ammoniumsulfid* erzeugt in der Lösung der Vanadinsäure und deren Salze einen braunen Niederschlag, der in gelbem Ammoniumsulfid mit brauner, in farblosem Ammoniumsulfid mit kirschroter Farbe löslich ist. Durch Neutralisation mit Salzsäure scheidet sich aus letzterer Lösung braunes Vanadinsulfid ab.

c) *Gerbsäure* fällt die neutralen vanadinsäuren Salze blauschwarz.

d) *Zink* ruft in der salzsauren Lösung der Vanadate eine blaue Färbung hervor.

e) Schüttelt man die angesäuerte Lösung eines vanadinsäuren Salzes mit Wasserstoffsuperoxydlösung und Äther, so nimmt die Lösung eine dunkelrote Farbe an, dagegen bleibt der Äther ungefärbt.

f) In der *Borax*- und in der *Phosphorsalzperle* lösen sich die Vanadinsäure und die Oxyde des Vanadins in der oxydierenden Flamme mit gelblicher Farbe auf. In der reduzierenden Flamme färbt sich die Perle in der Hitze braun, beim Erkalten schön grün.

Zum Nachweis von Vanadin im *Brauneisenstein*, *Eisenschlacken* usw. schmelze man diese (in nicht zu kleiner Menge) im fein gepulverten Zustande mit Salpeter und Soda, ziehe die Schmelze mit wenig Wasser aus und weise in dieser, eventuell gelb gefärbten Lösung das Vanadin nach obigen Angaben nach.

Vanadinblei löst sich in Salpetersäure beim Kochen auf. Auf der Kohle liefert es ein Bleikorn, in der Phosphorsalzperle die Vanadinreaktion.

2. Titan (Titansäure).

a) *Ammoniak*, *ätzende* und *kohlensaure Alkalien*, sowie *Ammoniumsulfid* scheiden aus salzsaurer Lösung der Titansäureverbindungen weiße, gallertartige *Orthotitansäure*: H_4TiO_4 , ab, die nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser in Salzsäure löslich ist. Findet die Fällung durch obige Agenzien in der Siedehitze statt, so scheidet sich weiße, in Salzsäure unlösliche *Metatitansäure*: H_2TiO_3 , bzw. *Polytitansäure* aus. *Schwefelwasserstoff* ruft keine Fällung hervor.

b) *Metallisches Zink* oder *Zinn* scheiden aus der salzsauren Lösung der Titansäure *Titansesquioxyd* ab, das zunächst mit violetter Farbe gelöst bleibt, allmählich sich aber als violettes Pulver absetzt.

c) *Wasserstoffsuperoxyd* ruft in salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung eine intensiv gelbe bis tief orangerote Färbung hervor.

d) *Kaliumferrocyanid* erzeugt in salzsaurer Lösung eine dunkelbraune Fällung.

e) Die *Phosphorsalzperle* wird in der Oxydationsflamme nicht gefärbt; bei langanhaltendem Erhitzen in der Reduktionsflamme tritt nach dem Erkalten Violettfärbung ein. Ein Zusatz von etwas Zinnfolie beschleunigt diese Färbung. Eisenhaltige Titansäure (z. B. Rutil, Titaneisen) färbt die Phosphorsalzperle in der reduzierenden Flamme blutrot.

Unlösliche Titansäureverbindungen werden durch längeres Schmelzen mit saurem Kaliumsulfat (1:6) aufgeschlossen. Durch Behandeln der kalten Schmelze mit viel kaltem Wasser, dem einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zugesetzt sind, geht die Titansäure in Lösung und kann alsdann darin durch obige Reaktionen erkannt werden; bei längerem Kochen scheidet sich aus obiger Lösung unlösliche Metatitansäure bzw. Polytitansäure aus (vgl. auch S. 109).

3. Zirkonium.

a) *Schwefelwasserstoff* ruft in den Lösungen der Zirkonsalze keine Fällung hervor; *Ammoniumsulfid* scheidet weißes, gallertartiges Zirkonhydroxyd: $Zr(OH)_4$, ab.

b) *Ammoniak*, *Kalilauge* und *Natronlauge* scheiden weißes, gallertartiges *Zirkonhydroxyd*: $Zr(OH)_4$, ab, das in einem Überschuß dieser Fällungsmittel unlöslich ist (Unterschied von Al und Be). In verdünnten Säuren ist der Niederschlag leicht löslich, wenn die Fällung in der Kälte vorgenommen wurde, schwer löslich dagegen bei heißer Fällung.

c) *Ammoniumkarbonat* fällt weißes, flockiges Zirkonkarbonat, das in einem Überschuß des Fällungsmittels leicht löslich ist, jedoch beim Kochen der Lösung wieder abgeschieden wird.

d) *Oxalsäure* und *Ammoniumoxalat* scheiden weißes, voluminöses Zirkonoxalat ab, das in einem Überschuß der Fällungsmittel leicht löslich ist. Aus der Lösung in Ammoniumoxalat wird das Zirkon durch Salzsäure nicht gefällt (Unterschied vom Th).

e) *Curcumapapier* wird durch die salzsäurehaltige Lösung der Zirkonsalze nach dem Trocknen rotbraun gefärbt.

Zirkonerde: (ZrO_2), wird in sehr fein gepulvertem Zustande durch längeres Erhitzen mit einem Gemisch aus 2 Teilen konz. Schwefelsäure und 1 Teil Wasser und schließlichem Zusatz von Wasser als Sulfat gelöst. *Zirkon*: $ZrSiO_4$, ist in feinsten Verteilung mit der 4fachen Menge Kalium-Natriumkarbonat bei sehr hoher Temperatur im Platintiegel zu schmelzen. Beim Behandeln der Schmelze mit Wasser löst sich das gebildete Natriumsilikat, wogegen das *Natriumzirkonat*: Na_4ZrO_4 , hydrolytisch unter Bildung von NaOH und Abscheidung von sandigem, im Wasser unlöslichem Zirkonhydrat gespalten wird. Letzteres ist nach dem Auswaschen dann in starker Salzsäure oder besser in Schwefelsäure (2 Teilen H_2SO_4 , 1 Teil H_2O) zu lösen.

4. Thorium.

a) *Schwefelwasserstoff* ruft in den Lösungen der Thoriumsalze keine Fällung hervor; *Ammoniumsulfid* scheidet weißes Thoriumhydroxyd: $Th(OH)_4$, ab.

b) *Ammoniak* und *Kalilauge* scheiden weißes Thoriumhydroxyd ab, unlöslich in einem Überschuß der Fällungsmittel, leicht löslich in verdünnten Säuren.

c) *Ammoniumkarbonat* fällt weißes, in einem Überschuß des Fällungsmittels lösliches Thoriumkarbonat. Beim Erwärmen dieser Lösung auf 50^0

scheidet sich Basisch-Thoriumkarbonat aus, das beim Erkalten der Flüssigkeit jedoch wieder in Lösung geht.

d) *Ammoniumoxalat* scheidet Thoriumoxalat aus, das sich bei Siedehitze, wenn nicht zuviel freie Schwefelsäure vorhanden ist, in einem großen Überschuß von Ammoniumoxalat wieder löst. Salzsäure scheidet aus der siedenden Lösung dieses Ammonium-Thoriumoxalats fast alles Thorium als Oxalat wieder ab (Unterschied von Zirkonium).

e) In neutraler Lösung werden die Thoriumsalze durch *Natriumthiosulfat*, in ammoniakalischer Lösung durch *Wasserstoffsperoxyd*, in salpetersaurer Lösung durch *Kaliumjodat*, in salzsaurer Lösung durch *unterphosphorsaures Natrium* gefällt.

f) *Kaliumsulfat* fällt Kalium-Thoriumsulfat: $K_4Th(SO_4)_4 + 2H_2O$, schwer löslich in Wasser, unlöslich in konzentrierter Kaliumsulfatlösung.

Monazit, *Thorit* und *Gadolinit* werden in feiner Verteilung durch konzentrierte Schwefelsäure beim Erhitzen aufgeschlossen.

5. Cäsium und Rubidium.

a) *Platinchlorid*, *Weinsäure*, *Kieselfluorwasserstoffsäure* und *Überchlorsäure* verhalten sich wie gegen die Kaliumsalze.

b) Die nicht leuchtende Flamme des Bunsenschen Brenners wird durch Cäsium- und Rubidiums Salze violett gefärbt; durch Kobaltglas betrachtet, verschwindet die Flammenfärbung nicht.

c) Das Spektrum der Cäsiumflamme kennzeichnet sich durch zwei intensiv blaue und eine weniger intensive, orangerote Linie. Das Spektrum der Rubidiumflamme zeigt zwei rote und zwei blauviolette Linien.

6. Thallium.

Das Thallium tritt in seinen Verbindungen einwertig (Thallosalz) und dreiwertig (Thallisalz) auf. Durch Reduktion mit schwefliger Säure gehen die Thallisalze in Thallosalze über. Die nachfolgenden Angaben betreffen die Thalloverbindungen.

a) *Schwefelwasserstoff* scheidet aus neutraler Lösung der Thallosalze starker Säuren nur einen Teil des Thalliums als schwarzes *Thallosulfid*: Tl_2S , ab; bei Anwesenheit von freien Mineralsäuren findet keine Fällung statt, wohl aber nach Zusatz von Natriumacetat im Überschuß.

b) *Ammoniumsulfid* fällt schwarzes *Thallosulfid*: Tl_2S , unlöslich in einem Überschuß des Fällungsmittels, leicht löslich in Salpetersäure, schwieriger löslich in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure.

c) *Salzsäure* und lösliche *Chloride* fällen weißes *Thallochlorid*: $TlCl$.

d) *Jodkalium* scheidet gelbes *Thallojodid*: TlJ , ab.

e) *Platinchloridchlorwasserstoff* erzeugt einen gelben kristallinischen Niederschlag (Tl_2PtCl_6).

f) *Ammoniak*, *ätzende* und *kohlensaure Alkalien* rufen keine Fällung hervor.

g) Thallium und seine Salze färben die Flamme intensiv grün; im Spektrum zeigt die Thalliumflamme eine charakteristische grüne Linie.

7. Beryllium.

a) *Ätzende* und *kohlensaure Alkalien* bewirken weiße Fällungen, die sich in einem großen Überschusse des Fällungsmittels in der Kälte wieder lösen; beim Kochen letzterer Lösungen tritt von neuem Fällung ein.

b) *Ammoniumkarbonat* scheidet weißes, in einem Überschuß des Fällungsmittels lösliches Berylliumkarbonat ab (Unterschied vom Alumi-

nium). Beim Kochen dieser Lösung findet eine Abscheidung von Basisch-Berylliumkarbonat statt.

c) *Schwefelwasserstoff* ruft keine Fällung hervor; *Ammoniumsulfid* fällt weißes Hydroxyd: $\text{Be}(\text{OH})_2$.

Natürliche Beryllverbindungen (Beryll, Chrysoberyll, Euklas usw.) sind durch Schmelzen mit der 4fachen Menge Kalium-Natriumkarbonat aufzuschließen. Die Schmelze ist dann zur Abscheidung der Kieselsäure mit Salzsäure im Überschuß zur staubigen Trockne einzudampfen, der Rückstand mit starker Salzsäure zu durchfeuchten und nach einiger Zeit schließlich mit Wasser zu extrahieren. Letztere Lösung ist dann zur Prüfung auf Be usw. zu verwenden. Die wasserlöslichen Berylliumsalze besitzen süßen Geschmack.

8. Cer.

Die Cer-3-(*Cero*-)salze sind ungefärbt; die wasserlöslichen besitzen süßen, etwas zusammenziehenden Geschmack und zeigen kein Absorptionsspektrum. Die Cer-4-(*Ceri*-)salze sind gelb, gelbrot oder braun gefärbt. Die Cerosalze werden durch Oxydationsmittel, wie Ammoniumpersulfat, PbO_2 und Salpetersäure, Hypochlorite usw., in Cerisalze übergeführt. Cerisalze werden durch schweflige Säure, Alkohol, Schwefelwasserstoff und andere Reduktionsmittel unter Entfärbung in Cerosalze verwandelt.

Die nachstehenden Reaktionen betreffen die *Cerosalze*.

a) *Schwefelwasserstoff* verursacht in den Lösungen der Cerosalze keine Fällung; *Ammoniumsulfid* scheidet weißes *Cerhydroxyd*: $\text{Ce}(\text{OH})_3$, ab.

b) *Kalilauge* und *Ammoniak* fällen weißes, in einem Überschusse des Fällungsmittels nicht lösliches *Cerhydroxyd*: $\text{Ce}(\text{OH})_3$, das nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft eine gelbe Farbe annimmt. Streut man von dem hierbei entstandenen Cerdioxydhydrat etwas in eine Lösung von Strychnin in konz. Schwefelsäure (1:1000), so tritt eine intensiv blaue, bald in Rotviolett übergehende Färbung auf.

c) *Oxalsäure* scheidet weißes, allmählich kristallinisch werdendes *Cerooxalat* ab, das in überschüssiger Oxalsäurelösung unlöslich ist. Bei Luftzutritt erhitzt, geht das Cerooxalat in *Cerdioxyd*: CeO_2 , über, das heiß orangerot, kalt gelblichweiß gefärbt ist.

d) *Kaliumsulfat* (gesättigte Lösung) fällt weißes, in überschüssiger Kaliumsulfatlösung unlösliches *Kaliumcerosulfat*: $3\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$.

e) *Natriumhypochlorit* fällt gelbrotes *Cerdioxydhydrat*: $\text{Ce}(\text{OH})_4$, das sich in heißer Salzsäure unter Chlorentwicklung löst.

f) *Bleisuperoxyd* in geringer Menge zu einer Lösung eines Cerosalzes in verdünnter Salpetersäure gesetzt, ruft, nachdem die Mischung einige Minuten gekocht ist, eine Gelbfärbung der Lösung (von gebildetem Cerisalz herrührend) hervor.

g) *Wasserstoffsuperoxyd* färbt die mit Ammoniumacetat versetzte Lösung der Cerosalze braun; beim Schütteln der Mischung scheidet sich braunes, gallertartiges Basisch-Cerdioxydacetat aus. In verdünnten Lösungen tritt nur eine Gelbfärbung ein; beim Erwärmen findet jedoch auch hier Abscheidung von Basisch-Cerdioxydacetat statt. Wird die Lösung eines Cerosalzes zunächst mit Wasserstoffsuperoxyd und dann mit sehr verdünntem Ammoniak versetzt, so erfolgt eine rotbraune Fällung.

h) Die *Borax*- und *Phosphorsalzperle* lösen die Cerverbindungen in der Oxydationsflamme mit gelbroter Farbe, die jedoch beim Erkalten verschwindet. In der Reduktionsflamme resultieren farblose Perlen.

Cerit und *Orthit* werden im fein gepulverten Zustande durch Digestion mit konz. Schwefelsäure unter Abscheidung von Kieselsäure gelöst.

9. Molybdän.

a) *Schwefelwasserstoff* erzeugt in geringer Menge in saurer Molybdänsäurelösung (H_2MoO_4) eine Blaufärbung, in größerer Menge einen braunen, in Ammoniumsulfid löslichen Niederschlag (MoS_3). Die über dem braunen Niederschlag befindliche Flüssigkeit ist infolge unvollständiger Fällung meist blau gefärbt. Eine vollständige Fällung als MoS_3 tritt ein, wenn zur Molybdänsäurelösung erst Ammoniumsulfid und dann Salzsäure zugefügt wird.

b) Betupft man die Molybdänsäure oder deren Salze auf einem muldenförmig gebogenen Platinbleche mit *konz. Schwefelsäure*, erhitzt hierauf bis zum lebhaften Verdampfen der Schwefelsäure, läßt alsdann erkalten und haucht schließlich wiederholt auf das Platinblech, so nimmt die Schwefelsäure eine blaue Färbung an.

c) *Rhodankalium* färbt die salzsaure Lösung der Molybdänsäure und der Molybdate gelb, auf Zusatz von Zink tritt eine schön rote Färbung ein. Äther entzieht der roten Flüssigkeit die färbende Verbindung mit orangeroter, an der Luft karminrot werdender Farbe.

d) *Natriumphosphat* erzeugt bei mäßiger Erwärmung ($40-50^\circ$) in stark salpetersaurer, die Molybdänsäure *im Überschuß* enthaltender Lösung eine gelbe, kristallinische Fällung (s. S. 47, e).

e) *Zink* ruft in salzsaurer Lösung zunächst eine Blaufärbung hervor, die allmählich in Grün und endlich in Braun übergeht.

f) *Wasserstoffsuperoxyd* ruft in der Lösung der Molybdänsäure in mäßig verdünnter Schwefelsäure eine gelbe bis orange Färbung hervor.

g) Die *Phosphorsalzperle* wird in der reduzierenden Flamme grün, die *Boraxperle* dagegen braun gefärbt. Beide Färbungen verschwinden wieder nahezu in der Oxydationsflamme.

Molybdänlanz liefert in der Phosphorsalzperle Molybdänreaktion, färbt die Flamme zeisiggrün und gibt mit Soda auf der Kohle geschmolzen Hepar. Er löst sich in Königswasser und nach dem Rösten in Ammoniak.

Gelbbleierz liefert auf der Kohle ein Bleikorn und in der Phosphorsalzperle Molybdänreaktion. Es wird durch Digestion mit Salpetersäure, meist unter Abscheidung von Molybdänsäure, zersetzt.

10. Wolfram.

a) *Schwefelwasserstoff* fällt die saure Lösung der Wolframverbindungen nicht. Vermischt man sie aber mit *Ammoniumsulfid* und darauf mit Salzsäure, so scheidet sich braunes, in Ammoniumsulfid lösliches *Wolframsulfid*: WS_3 , ab. Die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit zeigt meist eine blaue Farbe.

b) Säuren fallen aus der Lösung der Wolframate weiße Wolframsäure: H_2WO_4 , die sich beim Kochen gelb färbt, ohne sich im Überschuß der Säure zu lösen.

c) *Zinnchlorür* bewirkt in der Lösung der Wolframate einen gelben Niederschlag, der nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Kochen sich schön blau färbt.

d) *Zink* ruft bei der durch Salzsäure abgeschiedenen Wolframsäure allmählich eine Blaufärbung hervor, die schließlich in Braun übergeht.

e) Die Verbindungen des Wolframs erteilen der *Phosphorsalzperle* in der reduzierenden Lötrohrflamme, namentlich auf Zusatz von etwas Stanniol, eine tiefblaue Färbung, die in der oxydierenden Lötrohrflamme wieder verschwindet. Bei Anwesenheit von Eisen zeigt die Perle eine blutrote Färbung, die jedoch auf Zusatz von Stanniol ebenfalls in Blau übergeht. Die

Boraxperle wird in der oxydierenden Flamme durch Wolframverbindungen nicht gefärbt, in der reduzierenden Flamme tritt Gelbfärbung ein.

Wolframit und *Scheelit* liefern in der Phosphorsalzperle die Wolframreaktion und scheiden bei der Digestion mit Königswasser gelbe Wolframsäure ab.

11. Uran.

a) *Schwefelwasserstoff* fällt die Uransalze nicht; *Ammoniumsulfid* scheidet braunschwarzes *Uranoxysulfid*: UO_2S , ab, das in verdünnten Säuren und in Ammoniumkarbonat löslich ist. Bei Gegenwart von viel Ammoniumkarbonat werden daher die Uransalze durch Ammoniumsulfid nicht gefällt.

b) *Ammoniak* und *ätzende Alkalien* fallen aus Uranoxydsalzen gelbes, in einem Überschuß des Fällungsmittels unlösliches *Uranat*.

c) *Ammoniumkarbonat*, *Kalium-* und *Natriumkarbonat* rufen gelbe Fällungen hervor, die sich in einem Überschuß des Fällungsmittels wieder lösen. Beim Kochen letzterer Lösungen tritt von neuem Fällung ein.

d) *Kaliumferrocyanid* ruft eine tief rotbraune Fällung hervor.

e) *Natriumphosphat* fällt gelblichweißes Uranylphosphat, das unlöslich in Essigsäure, löslich in Mineralsäuren ist.

f) Die *Phosphorsalz-* und die *Boraxperle* lösen die Uranverbindungen in der oxydierenden Flamme mit gelber, beim Erkalten gelbgrün werdender Farbe. In der reduzierenden Flamme geht die Färbung in Grün über.

Uranpecherz liefert in der Phosphorsalzperle die Uranreaktion; es löst sich beim Kochen in Salpetersäure.

12. Palladium.

Das Palladium liefert zwei Reihen von Verbindungen: Palladium-2-(Pallado-) und Palladium-4-(Palladi-)verbindungen. Die Palladoverbindungen sind die analytisch wichtigeren und beständigeren. Die Palladiverbindungen gehen leicht in Palladoverbindungen über.

Die nachstehenden Reaktionen beziehen sich auf die Palladoverbindungen.

a) *Schwefelwasserstoff* und *Ammoniumsulfid* scheiden aus saurer und neutraler Lösung schwarzes Palladiumsulfür: PdS , ab, das unlöslich in Ammoniumsulfid, löslich in Königswasser ist.

b) *Jodkalium* fällt schwarzes, in verdünnten Säuren unlösliches Palladiumjodür. In einem Überschuß von Jodkalium und von Ammoniak ist das Palladiumjodür löslich.

c) *Quecksilbercyanid* scheidet gelbweißes Palladiumcyanür: $\text{Pd}(\text{CN})_2$, ab, schwer löslich in Salzsäure, leicht löslich in Cyankalium und in Ammoniak.

d) *Zinnchlorür* ruft bei Abwesenheit von freier Salzsäure einen schwarzen Niederschlag von Palladium hervor, bei Anwesenheit färbt sich die Lösung zunächst rot, dann braun und endlich grün.

13. Selen.

a) *Alle Selenverbindungen* entwickeln beim Schmelzen mit wasserfreiem Natriumkarbonat auf der Kohle einen Geruch, der an faulen Rettich erinnert, und liefern eine Schmelze, die blankes Silber schwärzt und, mit Säuren übergossen, übelriechendes Selenwasserstoffgas (H_2Se) entwickelt.

b) *Selen* (freies) löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe; durch Wasser wird es aus dieser Lösung als rotes Pulver wieder gefällt.

c) *Selen* (freies) verbrennt unter Entwicklung eines weißen Rauches mit blauer Flamme und verbreitet dabei einen Geruch nach faulem Rettich.

d) Schwefelwasserstoff fällt aus der salzsauren Lösung der *selenigen Säure* (H_2SeO_3) oder der *Selenite* ein gelbes Gemisch aus Selen und Schwefel, löslich in Ammoniumsulfid.

e) Schweflige Säure, Zinnchlorür und andere Reduktionsmittel scheiden aus der Lösung der *selenigen Säure* oder der *Selensäure* (H_2SeO_4), sowie der *Selenite* und der *Selenate* allmählich rotes Selen ab, das beim Kochen schwarz wird.

f) *Selensäure* und *Selenate* werden durch Kochen mit Salzsäure unter Chlorentwicklung zu seleniger Säure reduziert.

g) *Selensäure* und *Selenate* werden durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt. Bariumchlorid fällt weißes Bariumselenat: $BaSeO_4$, unlöslich in Wasser und in verdünnten Säuren, löslich in konz. Salzsäure unter Entwicklung von Chlor.

14. Tellur.

a) *Alle Tellurverbindungen* liefern auf der Kohle in der inneren Lötrohrflamme einen weißen Beschlag; bläst man mit der inneren Lötrohrflamme auf den Beschlag, so verschwindet er unter Grünfärbung der Flamme. Mit Kaliumkarbonat auf der Kohle geschmolzen, liefern die Tellurverbindungen Kaliumtellurid: K_2Te , das sich in Wasser mit roter Farbe löst und, mit Salzsäure übergossen, unangenehm riechenden Tellurwasserstoff liefert.

b) *Tellur* (freies) löst sich in konz. Schwefelsäure mit karminroter Farbe; Wasser scheidet es mit schwarzgrüner Farbe wieder aus. An der Luft erhitzt, verbrennt das Tellur ohne Geruch mit blauer Flamme zu weißem Tellurigsäureanhydrid: TeO_2 .

c) Aus salzsaurer Lösung der *tellurigen Säure* (H_2TeO_3) und der *Tellurite* fällt Schwefelwasserstoff ein schwarzbraunes, in Schwefelammonium lösliches Gemisch aus Tellur und Schwefel; schweflige Säure und Zinnchlorür scheiden schwarzes Tellur ab.

d) *Tellursäure* (H_2TeO_4) und *Tellurate* werden beim Kochen mit Salzsäure unter Chlorentwicklung zu telluriger Säure reduziert.

II. Reaktionen einiger organischer Säuren.

1. Bernsteinsäure, Succinate.

a) Die freie Bernsteinsäure kennzeichnet sich zunächst durch ihre Flüchtigkeit (ohne Abscheidung von Kohle), durch den stechenden Geruch ihres Dampfes und durch ihren Schmelzpunkt (184°).

b) *Neutrale Eisenoxysalze* rufen in Bernsteinsäurelösung sofort oder nach einiger Zeit einen voluminösen, braunen Niederschlag hervor, ohne daß jedoch alles Eisenoxysalz gefällt wird. Letzteres ist der Fall, sobald die Bernsteinsäure zuvor mit Ammoniak neutralisiert wird.

c) Bernsteinsäure und ihre Salze werden durch *Kalkwasser* nicht gefällt; erst auf Zusatz von Alkohol scheidet sich voluminöses Calciumsuccinat aus.

d) *Bleiacetat* fällt Bleisuccinat, das sowohl in freier Bernsteinsäure, als auch in einem großen Überschuß von Bleiacetat löslich ist.

e) Löst man eine geringe Menge von Bernsteinsäure in einem Reagensglase in 3 ccm Salmiakgeist, dampft auf etwa 1 ccm ein, fügt 1 g Zinkstaub

zu und erhitzt dann vorsichtig, schließlich bis zum Glühen, so enthalten die entweichenden Dämpfe *Pyrrrol* und färben daher einen mit rauchender Salzsäure imprägnierten Fichtenspan rot. Letzterer ist jedoch erst nach Vertreibung des Ammoniaks in die Dämpfe einzuführen.

2. Milchsäure, Laktate.

a) Die Milchsäure unterscheidet sich von den meisten bekannteren organischen Säuren durch die schwierige Kristallisierbarkeit (sirupartige Form), die vollständige Geruchlosigkeit, die leichte Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Äther, sowie durch die Entwicklung von Aldehydgeruch beim vorsichtigen Zusatz von Kaliumpermanganatlösung (1:100). Auch in der wäßrigen Lösung der Laktate wird durch vorsichtigen Zusatz von Kaliumpermanganatlösung Acetaldehyd gebildet. Filtriert man hierauf die Mischung, macht die farblose Flüssigkeit mit Kalilauge alkalisch, setzt dann Jod-Jodkaliumlösung zu, bis die Braunfärbung eben noch verschwindet, so scheidet sich allmählich Jodoform aus.

b) *Bleiacetat* bewirkt, auch bei Zusatz von Ammoniak, keine Fällung.

c) *Kalkwasser* erzeugt in der Lösung der Milchsäure und der Laktate weder in der Kälte noch beim Kochen eine Fällung.

d) *Eisenchlorid* ruft keine Fällung hervor, auch nicht auf Zusatz von Ammoniak, sondern in letzterem Falle nur eine intensive Rotfärbung. Eine Lösung von 2 Tropfen Liquor ferri sesquichl. in 100 ccm Wasser und 2 Tropfen starker Salzsäure färbt sich durch Milchsäure stark gelb.

e) Die violette Farbe eines Gemisches von 10 ccm Phenollösung von 4 vH, 20 ccm Wasser und 2 g Liquor ferri sesquichl. wird durch Milchsäure in Zeisiggrün übergeführt.

f) In Ermangelung empfindlicher und charakteristischer Reaktionen benutzt man zum Nachweis kleiner Mengen von Milchsäure häufig die Formen der *Calcium-* und *Zinksalze* unter dem Mikroskop.

3. Äpfelsäure, Malate.

a) *Kalkwasser* ruft weder in der Kälte noch beim Erhitzen eine Fällung hervor.

b) *Bleiacetat* fällt aus der Lösung der Äpfelsäure und deren Salze weißes, nach längerem Stehen kristallinisch werdendes *Bleimalat*; beim Kochen wird letzteres zum Teil gelöst, zum Teil schmilzt es harzartig zusammen.

c) Durch Erhitzen auf 150° wird die Äpfelsäure in die schwer lösliche, gut kristallisierende *Fumarsäure* übergeführt. Die Mehrzahl der äpfelsauren Salze geht gegen 200° in *fumarsaure Salze* über.

4. Zitronensäure, Citrate.

a) *Kalkwasser* bis zur alkalischen Reaktion zugesetzt, ruft in der Kälte keine Fällung hervor, beim Kochen scheidet sich *Calciumcitrat* aus, das sich, wenn das Kochen nur kurze Zeit stattfand, beim Erkalten der vor Luftzutritt geschützten Mischung wieder auflöst.

b) *Bleiacetat* fällt weißes *Bleicitrat*: löslich in Salpetersäure, Ammoniak und Alkalicitrat.

c) *Konz. Schwefelsäure* löst Zitronensäure und Citrate bei mäßigem Erwärmen (unter 90°) unter lebhafter Entwicklung von Kohlenoxyd und Kohlensäureanhydrid ohne Bräunung auf. Äther entzieht der erkalteten und vorsichtig mit Wasser verdünnten gelb gefärbten Lösung Acetondikar-

bonsäure, deren Auflösung in Wasser durch Eisenchlorid rotviolett gefärbt wird.

d) Bei raschem Erhitzen an der Luft findet Bräunung und schließlich Verkohlung statt, unter Entwicklung eines eigentümlichen, brenzlichen Geruchs.

e) *Kaliumacetat* ruft auch in der konzentrierten wäßrigen Lösung der Zitronensäure und der Citrate keine Ausscheidung hervor.

f) *Bariumacetatlösung* scheidet, im Überschuß angewendet, aus Alkalicitratlösung oder aus der mit Ammoniak neutralisierten Zitronensäurelösung einen amorphen, in Wasser sehr wenig löslichen Niederschlag ab, der bei längerem Erwärmen kristallinisch wird.

g) Gibt man zu 5 ccm einer wäßrigen Zitronensäurelösung 1 ccm Mercurisulfatlösung (0,5 HgO in einem Gemisch von 2 ccm konz. H_2SO_4 und 10 ccm Wasser gelöst), erhitzt zum Kochen und fügt 5 Tropfen 2 proz. Kaliumpermanganatlösung hinzu, so entsteht ein weißer Niederschlag, der aus einer Quecksilberverbindung der Acetondikarbonsäure besteht.

5. Benzoësäure, Benzoate.

a) Die *freie* Benzoësäure kennzeichnet sich zunächst durch das Äußere, durch die leichte Sublimierbarkeit, durch den Schmelzpunkt (122°) und meist auch durch einen eigentümlichen Geruch (von kleinen Beimengungen aus dem Darstellungsmaterial herrührend).

b) Durch *Kalkwasser* tritt weder in der Kälte noch in der Wärme eine Fällung ein.

c) *Bleiacetat* fällt Benzoësäurelösung nicht, wohl aber die der Benzoate.

d) *Eisenchlorid* scheidet aus der Lösung der Benzoësäure und der Benzoate voluminöses, gelbrotes *Ferribenzoat* aus.

6. Salicylsäure, Salicylate.

a) *Eisenoxydsalze* rufen eine schön violette Färbung hervor.

b) *Kupfersulfat* färbt die Lösung der Salicylsäure und der Salicylate schön grün; freie Mineralsäuren und ätzende Alkalien hindern die Reaktion.

c) *Bleiacetat* fällt Salicylsäurelösung nicht, wohl aber die der Salicylate; der Niederschlag löst sich in Essigsäure und in einem Überschuß des Fällungsmittels, nicht dagegen in Ammoniak.

d) Die *freie* Salicylsäure schmilzt bei 156 — 157° ; mit *Ätzkalk* im Glühröhrchen erhitzt, tritt Phenolgeruch auf.

III. Grundzüge der Analyse von Substanzen, Mineralien usw.,

die die selteneren Elemente enthalten:

V, Ti, Tl, W, Mo, Se, Te, U, Be, Ce, La, Di, (Pr, Nd), Th, Zr, Y, Jr, Pd, Ru, Os, Jn, Ga usw.

Die Mehrzahl obiger Elemente wird sich schon durch die Färbung der Flamme, sowie durch das Verhalten in der Phosphorsalzperle bemerkbar machen: Färbung in der oxydierenden und in der reduzierenden Lötrohrflamme, in letzterer häufig nach Zusatz von etwas Zinnfolie (vgl. S. 69 u. f.).

Die *Auflösung* bzw. *Aufschließung* geschieht im allgemeinen in der auf S. 75 u. f., sowie bei den Reaktionen der selteneren Elemente auf S. 99 u. f. angegebenen Weise. Auch die weitere Untersuchung der erzielten Lösungen ist im allgemeinen die systematische des üblichen Ganges.

Nachweis von Oxalsäure, Bernsteinensäure, Apfelsäure, Weinsäure und Zitronensäure nebeneinander.

Die Lösung der freien Säuren oder die Lösung der Alkalisalze (durch Kochen der Substanz mit K_2CO_3 im geringen Überschuß und darauffolgendes Neutralisieren des Filtrats mit Essigsäure zu erhalten) werde bei gewöhnlicher Temperatur zunächst mit Calciumacetat, dann mit Kalkwasser bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt und hierauf bis zur vollständigen Klärung stehen gelassen.

In Lösung bleiben die Kalksalze der Bernsteinensäure, Apfelsäure und Zitronensäure.

Man erhitzt die filtrierte Flüssigkeit kurze Zeit zum Sieden.

Niederschlag:

Calciumcitrat:

Beim Erkalten der Flüssigkeit sich größtenteils wieder lösend. Weitere Identifizierung durch Bariumacetat usw. (s. S. 106).

Calciumsuccinat:

Neutrales $FeCl_3$ fällt nach dem Erkalten in der neutralen, eventuell zuvor eingedampften Flüssigkeit flockiges, rotbraunes Ferrisuccinat. Weitere Identifizierung durch die Pyroreaktion (s. S. 105).

Kochend heißes Filtrat:

Calciummalat:

Bleiacetat fällt aus der erkalteten, neutralen, eventuell zuvor eingedampften Flüssigkeit weißes, in einem Überschusse des Fällungsmittels unlösliches Bleimalat (vgl. S. 106).

Gefällt werden die Kalksalze der Oxalsäure und Weinsäure

Niederschlag wird mit verdünnter Essigsäure gekocht.

Rückstand:

Calciumoxalat:

In Salzsäure löslich; schwärzt sich nicht beim Erhitzen auf dem Platinbleche (s. auch S. 62).

Filtrat:

Calciumtartrat:

Auf Zusatz von Ammoniak oder von Kalkwasser bis zur alkalischen Reaktion scheidet sich wieder weißes Calciumtartrat ab. Letzteres ist in Chlorammonium löslich und schwärzt sich beim Erhitzen auf dem Platinbleche (s. auch S. 63).

Ist durch die Vorproben die Anwesenheit eines *Titanits* oder *titan-säurehaltigen Minerals* wahrscheinlich gemacht, so schließe man die sehr fein gepulverte Substanz durch *langanhaltendes Schmelzen* mit KHSO_4 (1:6) auf, behandle die Schmelze mit viel *kalt*em oder *lauwarmem* Wasser, dem einige Tropfen H_2SO_4 zugesetzt sind, und prüfe die erzielte Lösung auf Titansäure, wie S. 99 angegeben ist. Durch anhaltendes Kochen ist dann die Titansäure aus dieser Lösung abzuscheiden und das Filtrat in der üblichen Weise auf andere Basen zu prüfen.

Um *Titansäure in Silikaten* nachzuweisen, schließe man durch Schmelzen mit der 4fachen Menge Natrium-Kaliumkarbonat auf und scheidet die Kieselsäure ab (vgl. S. 79 u. f.).

Ein Teil der Titansäure findet sich dann bei der abgeschiedenen Kieselsäure, der andere geht in die salzsaure Lösung und fällt daraus auf Zusatz von Ammoniak (mit Fe, Al usw.).

Um die Titansäure in letzterem Niederschlag zu finden, schmelze man ihn mit KHSO_4 und verfare, wie oben erörtert ist.

Von der Kieselsäure läßt sich die Titansäure durch wiederholtes Erhitzen mit Flußsäure und Schwefelsäure, oder durch schwaches Glühen mit Ammoniumfluorid trennen. Kieselsäure entweicht hierbei als Siliciumfluorid, Titansäure bleibt zurück.

Gruppe A. Salzsäureniederschlag.

Außer Pb, Ag und Hg (Mercurverbindungen) können durch HCl noch gefällt werden:

a) Aus neutraler oder schwach salpetersaurer Lösung: TiCl

b) Aus neutraler oder schwach alkalischer Lösung: Wolframsäure (unter Umständen auch SiO_2 und MoO_3); WO_3 , MoO_3 und SiO_2 werden auch durch HNO_3 gefällt. Die Kennzeichnung von Pb und Hg geschieht in der üblichen Weise, ebenso auch die des Ag, wenn *kein Wolfram vorhanden ist*.

<i>Thallium</i>	<i>Wolfram</i>	<i>Molybdän</i>
Weißer, anfangs käsig, allmählich pulveriger, lichtbeständiger Niederschlag: TiCl . Grünfärbung der Flamme. Die heiße wäßrige Lösung gibt mit KJ und H_2PtCl_6 gelbe Fällungen. Vgl. S. 101. Zur weiteren Charakterisierung benutze man das Spektroskop.	Weißer, pulveriger, beim Kochen gelb werdender Niederschlag: WO_3 . Verhalten in der Phosphorsalz- und Boraxperle, sowie Verhalten gegen Zink zu untersuchen (s. S. 103). <i>Wolfram neben Silber.</i> Aus dem NH_3 -Auszug des HCl-Niederschlages werde Ag durch H_2S gefällt, das Ag_2S abfiltriert, ausgewaschen, in HNO_3 gelöst und durch HCl nachgewiesen. Wird das Filtrat vom Ag_2S dann mit HCl schwach angesäuert, so fällt WS_3 . Letzteres ist in der Phosphorsalz- und Boraxperle weiter zu kennzeichnen (s. S. 103).	Weißer, kristallinischer Niederschlag: MoO_3 . In der Phosphorsalz- und Boraxperle zu kennzeichnen (s. S. 103). <i>Wenig</i> H_2S färbt die saure Lösung <i>blau</i> . In NH_3 gelöst, die Lösung <i>in</i> überschüssige HNO_3 gegossen, <i>wenig</i> Na_2HPO_4 zugefügt und einige Zeit beiseite gestellt: allmählich gelber, kristallinischer Niederschlag.

Gruppe B. Schwefelwasserstoff-Niederschlag.

Außer den auf Tab. I angegebenen Elementen werden durch H_2S in saurer Lösung noch gefällt:

Mo, Se, Te, Pd, Ir, Os, Ru, Rh.

(Bei Gegenwart von V, Mo und auch W pflegt die über dem H_2S -Niederschlage befindliche Flüssigkeit blau gefärbt zu sein.)

Nach vollständiger Ausfällung wird der H_2S -Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen und mit gelbem Ammoniumsulfid digeriert; [zunächst eine Probe des Niederschlags, und nur wenn etwas in Lösung geht, die ganze Menge, vgl. Tab. I.]

a) *In $(NH_4)_2S$ sind unlöslich:* HgS, CuS, PbS, CdS, Bi_2S_3 , PdS, OsS_4 , Ru_2S_3 , Rh_2S_3 .

b) *In $(NH_4)_2S$ sind löslich:* As_2S_3 , Sb_2S_3 , SnS_2 , Au_2S_3 , PtS_2 , IrS_2 , MoS_3 , SeS_2 ¹, TeS_2 ¹.

a) *In $(NH_4)_2S$ unlöslicher Teil.*

Da Pd, Ru, Rh, Os nur bei der Analyse der Platinmetalle in Frage kommen (worüber Spezialwerke zu befragen sind), so ist dieser Teil des H_2S -Niederschlags direkt nach Tab. I zu untersuchen.

b) *In $(NH_4)_2S$ löslicher Teil.*

α) Bei Abwesenheit von Pt, Au und Ir.

Man trockne den durch HCl und darauffolgendes gelindes Erwärmen aus der Ammoniumsulfidlösung abgeschiedenen Niederschlag, mische ihn innig mit je der gleichen Menge Na_2CO_3 und $NaNO_3$ und trage das Gemenge in kleinen Portionen in einen Porzellantiegel ein, in dem 2 Teile $NaNO_3$ bei *mäßiger Wärme* zum Schmelzen gebracht sind. Ist alles oxydiert, so gieße man die Schmelze in einen Porzellanscherven, weiche sie nach dem Erkalten mit kaltem Wasser auf, filtriere das Ungelöste ($NaSbO_3$ und SnO_2) ab, wasche es mit Wasser und Alkohol zu gleichen Teilen aus, und untersuche nach Tab. VII auf *Sb* und *Sn*.

Die Temperatur der Schmelze darf nicht zu hoch gesteigert und das Schmelzen nicht zu lange ausgedehnt werden, um die Bildung von wasserlöslichem Na_2SnO_3 zu verhüten.

Das Filtrat von $NaSbO_3$ und SnO_2 oder bei deren Abwesenheit die Lösung der Schmelze, welche eventuell Na_3AsO_4 , Na_2MoO_4 , Na_2SeO_4 und Na_2TeO_4 enthält, werde eingedampft, in 3 Teile geteilt und diese auf As, Se und Te, sowie auf Mo in nachstehender Weise geprüft (s. S. 111 oben).

β) Bei vermutlicher Anwesenheit von Pt, Au und Ir.

Man mische den trocknen, eventuell die Sulfide des As, Sb, Sn, Mo, Se, Te, Pt, Au, Ir enthaltenden Niederschlag innig mit 1 Teil NH_4NO_3 und 5 Teilen NH_4Cl und erhitzte das Gemisch in einem trockenen Reagensglase, oder besser in einem Porzellanschiffchen, das sich in einem horizontal liegenden Glasrohr (1,5 cm weit, 30—40 cm lang) befindet, in einem langsamen Luftstrom. Als Sublimationsrückstand verbleiben: *Pt, Au, Ir* als Metalle; während *As, Sb, Sn, Mo, Se* und *Te* sich in dem entstandenen Sublimat befinden. *Pt, Au* und *Ir* werden durch Zerschneiden des Reagensglases oder durch Herausnehmen des Schiffchens von dem Sublimat ge-

¹ Gemische aus Schwefel mit Selen bzw. Tellur (s. S. 104 und 105).

I. Teil: <i>Arsen:</i>	II. Teil: <i>Selen, Tellur.</i>	III. Teil: <i>Molybdän.</i>
<p>Die Lösung werde mit HNO₃ sauer gemacht und a) mit Ammonmolybdat-Lösung im <i>Überschuß</i> erwärmt: Gelber, kristallinischer Niederschlag.</p> <p>b) mit AgNO₃-Lösung versetzt und mit Ammoniak geschichtet: Rotbraune Zone.</p> <p>c) mit Ammoniak und Magnesiamixtur versetzt: <i>allmählich</i> kristallinischer Niederschlag, eventuell nach 24 Stunden zu sammeln, mit NH₃ auszuwaschen, in verdünnter H₂SO₄ zu lösen und mit viel H₂S-Wasser (erwärmen), oder mit Bettendorfschem Reagens oder im Marshschen Apparat zu prüfen.</p>	<p>Die Lösung werde mit <i>starker</i> Salzsäure einige Zeit gekocht: Bildung von H₂SeO₃ und H₂TeO₃ unter Chlorentwicklung. Dann erwärme man die Flüssigkeit mit schwefliger Säure und lasse sie einige Zeit stehen.</p> <p><i>Selen</i>: allmählich rote Abscheidung: Se.</p> <p><i>Tellur</i>: allmählich schwarze Abscheidung: Te.</p> <p>Se und Te sind nötigenfalls nach S. 104 und 105 weiter zu kennzeichnen.</p> <p><i>Trennung des Se vom Te.</i> Man sammle den durch SO₂ erzeugten Niederschlag, trockne ihn, schmelze ihn mit KCN, löse die Schmelze in Wasser und setze die klare Lösung in einer Schale der Luft aus: allmähliche Abscheidung von schwarzem <i>Te</i>. <i>Se</i> bleibt hierbei in Lösung und kann aus dem Filtrat vom ausgeschiedenen <i>Te</i> durch HCl <i>allmählich</i> als rotes Pulver ausgeschieden werden.</p>	<p>Die Lösung werde mit HCl oder HNO₃ angesäuert und dann, wie S. 103 angegeben ist, auf Molybdän geprüft.</p>

trennt, in Königswasser gelöst und die Lösung nach Tab. II auf *Pt* und *Au* geprüft; *Ir* bleibt hierbei im wesentlichen zurück. Das Sublimat, das eventuell As, Sb, Sn, Mo, Se, Te enthält, wird in Salzsäure gelöst und werden aus der Lösung die Elemente als Schwefelverbindungen durch H₂S abgeschieden. Die weitere Untersuchung der letzteren geschieht dann nach a), s. S. 110.

Gruppe C. Ammoniumsulfidniederschlag.

Aus alkalischen Lösungen werden bei Gegenwart von NH₄Cl außer den auf Tab. III angegebenen Elementen gefällt:

als Sulfide: U, Tl, In und Ga;

als Hydroxyde: Be, Th, Zr, Y, Ce, La, Di, Ta, Nb, Er.

Der Fall, daß alle diese Elemente gleichzeitig nebeneinander vorhanden sind, kommt in praxi nie vor, vielmehr wird es sich immer nur um Scheidung gewisser, zueinander in Beziehung stehender oder gemeinsam vorkommender Elemente handeln.

Der gut ausgewaschene Ammoniumsulfidniederschlag werde mit kalter Salzsäure (5 vH HCl) im Überschuß geschüttelt; es bleiben *CoS* und *NiS* im wesentlichen ungelöst (s. Tab. III). Die erzielte salzsaure Lösung werde hierauf mit HNO₃ gekocht (um Ferrosalze zu oxydieren), als-

dann mit NH_3 übersättigt und der entstehende Niederschlag (c) sofort von der Flüssigkeit (d) abfiltriert (s. Tabelle III).

1. Die Lösung d kann enthalten: Mn, Zn, Ga und Tl.

Die Trennung geschieht nach der Tab. III; Ga und Tl verbleiben hierbei mit dem Zink in Lösung und sind eventuell durch das Spektroskop nachzuweisen. Tl kann, nach dem Neutralisieren der alkalischen Lösung mit HNO_3 und Eindampfen, eventuell auch durch KJ nachgewiesen werden (s. S. 101). Der Nachweis des Tl kann auch direkt in einer Probe des $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Niederschlags geführt werden. (Lösen in verdünnter H_2SO_4 , gelinde erwärmen bis H_2S entfernt ist, dann mit NH_3 annähernd neutralisieren und mit KJ prüfen.)

2. Der Niederschlag c kann enthalten: Die Hydroxyde des Fe, Cr, Al, Be, U, In, Ce, La, Di, Y, Er, Ta, Nb, Th, Zr und das Phosphat des Ca; die Phosphate des Ba, Sr und Mg, ebenso Oxalate des Ca, Ba und Sr dürften im Verein mit obigen Elementen in praxi kaum vorkommen. In ist spektroskopisch nachzuweisen.

Der Niederschlag werde mit kalter konz. Kalilauge im Überschuß geschüttelt, die Mischung etwas mit Wasser verdünnt und filtriert:

In Lösung gehen: $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Be}(\text{OH})_2$ und $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Die Lösung werde mit H_2O verdünnt und längere Zeit gekocht: es werden abgeschieden: $\text{Cr}(\text{OH})_3$ und $\text{Be}(\text{OH})_2$. $\text{Al}(\text{OH})_3$ bleibt in Lösung und kann durch konz. NH_4Cl -Lösung aus der filtrierten Flüssigkeit gefällt werden.

Trennung von Cr und Be: Der Niederschlag werde mit 2 Teilen KClO_3 und 2 Teilen K_2CO_3 im Platintiegel geschmolzen, die Schmelze mit Wasser aufgeweicht und die Lösung mit HNO_3 angesäuert. Be wird durch NH_3 im geringen Überschuß gefällt, Cr bleibt mit gelber Farbe gelöst.

Ungelöst bleiben: die Hydroxyde des Fe, U und der selteneren Elemente, ebenso $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [eventuell auch etwas $\text{Cr}(\text{OH})_3$ und $\text{Al}(\text{OH})_3$]. Der Niederschlag werde wiederholt längere Zeit mit konz. Ammoniumcarbonatlösung kalt geschüttelt.

Es bleiben ungelöst: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ und eventuell auch etwas $\text{Cr}(\text{OH})_3$ und $\text{Al}(\text{OH})_3$. [Über deren Trennung siehe Tab. III, IV und V.]

Gelöst werden: die Hydroxyde des U, Ce, La, Di, Y, Er, Ta, Nb, Zr u. Th.

U. Eine Probe dieser Lösung werde mit HCl angesäuert und mit $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ versetzt: braunroter Niederschlag. Der Rest der Lösung werde zum Kochen erhitzt: Th, Zr, Y werden abgeschieden.

Aus dem eingeeengten Filtrate scheidet konz. Oxalsäurelösung im Überschuß: Ce, La, Di ab. (Nach längerem Stehen auch U.)

Gruppe D und E.

Das Filtrat vom $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Niederschlag kann bei brauner oder braunroter Färbung außer den alkalischen Erden usw. noch Ni, V und W enthalten. Man säure es mit HCl schwach an, filtriere den Niederschlag (N) ab, wasche ihn aus und schmelze ihn nach dem Trocknen mit KNO_3 und Na_2CO_3 . Nach dem Aufweichen mit Wasser bleibt NiO_2 ungelöst. Die Lösung werde mit so viel festem NH_4Cl versetzt, daß noch etwas ungelöst bleibt. V wird nach einiger Zeit als Ammoniumvanadat abgeschieden; es werde gesammelt und nach S. 99 gekennzeichnet. Das Filtrat von Ammoniumvanadat werde mit HCl im Überschuß eingedampft, der Rückstand mit Wasser ausgezogen und das Ungelöste in der Phosphorsalz- und

Boraxperle auf *W* geprüft. Das Filtrat vom Niederschlag (*N*) ist alsdann in der üblichen Weise nach *Gruppe D* auf *Ca*, *Sr* und *Ba*, sowie nach *Gruppe E* auf *Mg*, *K*, *Na*, *Li* zu prüfen. *Rb* und *Cs*, welche eventuell mit den Alkalien in *Gruppe E* zurückbleiben, sind spektroskopisch nachzuweisen.

Unlöslicher Rückstand.

Bei Berücksichtigung der selteneren Elemente kann der in Königswasser unlösliche Rückstand noch enthalten die Sauerstoffverbindungen des *Be*, *Ti*, *W*, *Mo*, *Th*, *Zr*, *Ce*, *Ta*, *Nb* und die Platinmetalle *Ir*, *Os*, *Ru*, *Rh*. In vielen Fällen wird dann die Phosphorsalzperle in der reduzierenden Flamme blau, violett oder blutrot (bei Gegenwart von *Fe*), namentlich unter Zusatz von etwas Stanniol, gefärbt werden. Man schließe zunächst durch anhaltendes Schmelzen im Silbertiegel mit *KOH* und *KNO₃* auf und extrahiere die Schmelze mit heißem Wasser. Das Ungelöste schließe man mit *KHSO₄* (1:6) auf und löse in viel Wasser. Die hierbei erhaltenen Lösungen sind dann nach obigen Angaben weiter zu prüfen.

Sachverzeichnis.

- Äpfelsäure 106, 108
Aluminiumverb.
Reaktionen von - 19
Untersuchung auf - 68, Tab. III
Aufschließung von - 80,
Tab. VII
Ameisensäure 61, 95
Ammoniumverb. 14, Tab. VI
Antimonverb.
Reaktionen von - 37
Untersuchung auf - 67, Tab. II
Aufschließung von - 81,
Tab. VII
Arsenverb.
Reaktionen von - 37, 48, 49
Untersuchung auf - 68, 78 Anm.,
Tab. II
Arsenige Säure 48
Arsensäure 49
Aufschließung der Substanz 75-82
Bariumverb.
Reaktionen von - 17
Untersuchung auf - 71, Tab. VI
Aufschließung von - 81, Tab. VII
Basen 4
Benzoessäure 105
Bernsteinsäure 105, 108
Beryllium 101, 112
Bleiverb.
Reaktionen von - 34
Untersuchung auf - 67, 86,
Tab. I u. VII
Borsäure 50, 94
Bromsäure 55
Bromwasserstoff 55, 72, 89-92
Cadmiumverb.
Reaktionen von - 36
Untersuchung auf - 68, Tab. I
Caesium 101, 113
Calciumverb.
Reaktionen von - 15
Untersuchung auf - 81, Tab. VI
Cer 102, 112
Chlorsäure 54, 92
Chlorwasserstoff 53, 72, 89-91
Chromverb.
Reaktionen von - 20, 60
Untersuchung auf - 70, Tab. III
Aufschließung von - 80, Tab. VII
Chrom Eisenstein 80
Chromsäure 60
Cyanwasserstoff 58, 73, 74, 96
Entfernung des - 77
Einleitung 1
Eisenverb.
Reaktionen von - 24, 25, 26
Untersuchung auf - Tab. III
Aufschließung von - 80, Tab. VII
Essigsäure 62, 95
Ferricyanwasserstoff 59, 73, 96
Entfernung des - 78
Ferverb. s. a. Eisen 26
Ferrocyanwasserstoff 59, 73, 96
Entfernung des - 78
Ferroverb. s. a. Eisen 25
Flammenfärbung 71
Fluorwasserstoff 57, 71, 72, 96
Entfernung des - 77
Glühen
im Glühröhrchen 66
auf der Kohle 67
Goldverb. 41, Tab. I u. II
Gruppeneinteilung der
Anionen Tab. VIII
Kationen 83, Tab. I—VI
Hydrolyse 7
Hypochlorite 53, 92
Hypophosphite 47
Jodsäure 57
Jodwasserstoff 56, 72, 89-92
Ionenlehre 2
Kaliumverb.
Reaktionen von - 12
Untersuchung auf - 71, Tab. VI
Kieselsäure 51, 52, 73, 97
Aufschließung der - 79, 80,
Tab. VII
Kobaltverb.
Reaktionen von - 21
Untersuchung auf - 70, Tab. III

- Kohlensäure 51, 94
Kolloide Lösungen 10
Komplexe Ionen 6
Kupferverb.
Reaktionen von - 32
Untersuchung auf - 70, Tab. I,
Tab. II Anm.
Lithiumverb.
Reaktionen von - 14
Untersuchung auf - Tab. VI
Lösen der Substanz 75
Löslichkeitsprodukt 10
Magnesiumverb.
Reaktionen von - 17
Untersuchung auf - Tab. VI
Manganverb.
Reaktionen von - 28
Untersuchung auf - 70, Tab. III
Massenwirkungsgesetz 7
Mercuriverb. s. a. Quecksilber 29
Mercuroverb. s. a. Quecksilber 31
Metaphosphorsäure 46
Milchsäure 106
Molybdän 103, 109
Natriumverb.
Reaktionen von - 13
Untersuchung auf - 71, Tab. VI
Nickel
Reaktionen von - 23
Untersuchung auf - 70, Tab. III
Oxalsäure 62, 94
Entfernung der - Tab. IV u. V
Palladiumverb. 104
Perchlorsäure 54, 92
Perschwefelsäure 43
Phosphorige Säure 47
Phosphorsalzperle 69
Phosphorsäure 46, 94, Tab. III
Entfernung der - Tab. IV u. V
Platinverb. 40, Tab. I u. II
Pyrophosphorsäure 46
Quecksilberverb.
Reaktionen von - 29-31
Untersuchung auf - 67, 78 Anm.,
86, Tab. I
Rhodanwasserstoff 60, 73, 74
Entfernung des - 77
Rubidium 101
Salicylsäure 107
Salpetersäure 45, 93
Salpetrige Säure 46, 93
Salze 4
Säuren 4
Schwefelsäure 42, 92
Schwefelwasserstoff 44, 92, 93
Schweflige Säure 43, 93
Selen 104, 111
Silberverb.
Reaktionen von - 31
Untersuchung auf - 86, Tab. VII
Silikate 79
Sodauszug 87
Stanniverb. s. a. Zinn 39
Stannoverb. s. a. Zinn 39
Strontiumverb.
Reaktionen von - 16
Untersuchung auf - 71, Tab. VI
Aufschließung von - 81, Tab. VII
Sulfate, unlösliche 81
Sulfide 76, 92
Tellur 105, 111
Thallium 101, 109
Thioschwefelsäure 42, 72, 93
Thorium 100
Titan 99, 109
Überchlorsäure 54, 92
Überschwefelsäure 43
Unterchlorige Säure 53, 92
Unterphosphorige Säure 47
Unterschweflige Säure 42
Uran 104
Vanadin 99
Vorprüfung
im Glühröhrchen 66
auf der Kohle 67
am Kohlesodastäbchen 69
in der Phosphorsalzperle 69
durch Flammenfärbung 71
mit Schwefelsäure 71
Vorprüfung auf Säuren 88, Tab. VIII
Weinsäure 63, 95
Entfernung der - Tab. III
Wismutverb.
Reaktionen von - 35
Untersuchung auf - 67, Tab. I
Wolfram 103, 109
Zinkverb.
Reaktionen von - 26
Untersuchung auf - 68, Tab. III
Zinnverb.
Reaktionen von - 39
Untersuchung auf - Tab. II
Aufschließung von - 81, Tab. VII
Zinnstein 81, Tab. VII
Zirkon 100
Zitronensäure 106, 108

Nachstehende Operationen sind zunächst mit einer Probe der Lösung und nur bei ei
Das saure Filtrat von dem Niederschlage der Gruppe A, oder die saure Flüss
endlich die Lösung der ursprünglichen Substanz in Salzsäure oder in Königswasser (n
werde mit Wasser auf etwa 2 vH Chlorwasserstoffgehalt verdünnt, erhitzt und H₂S event
eingeleitet. Das Einleiten von H₂S werde bis zum Erkalten fortgesetzt. Entsteht ein Nied
Niederschlag ab, wasche ihn mit H₂S enthaltendem Wasser bis zur annähernd neutra
weiteren Prüfung nach Gruppe C aufbewahrt. Entsteht kein Niederschlag, so gehe man

Eine Probe des gut ausgewaschenen H₂S-Niederschlags werde hierauf mit gelben
Überschusse versetzt. Entsteht hierdurch, auch nach gelindem Erwärmen, nur eine
Niederschlags ist daher direkt nach a) (s. unten) zu untersuchen. Löst sich dagegen
nicht vorhanden; der Rest des H₂S-Niederschlags ist daher direkt, ohne ihn zu v
dagegen in Ammoniumsulfid nur ein Teil des H₂S-Niederschlags gelöst (der durch
flockig, sowie gelb, orangerot, braunrot oder braunschwarz gefärbt), so digeriere man
sulfids, untersuche das Ungelöste nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit etwa
es durch verd. Salzsäure und darauffolgendes gelindes Erwärmen wieder abgeschieden i

Sollte die Ammoniumsulfidlösung trübe durch das Filter gehen (HgS oder CdS),

a) In Ammoniumsulfid unlöslicher

Der sorgfältig ausgewaschene Niederschlag werde mit chlorfreier 20%iger Salpetersä

c) Das von Salpetersäure Ungelöste kann sein³

Quecksilbersulfid und Schwefel

in seltenen Fällen auch Blei-, Barium- und Strontiumsulfat.

Bei Gegenwart von Quecksilber ist das Ungelöste im
allgemeinen schwarz, doch kann das schwarze Quecksilber-
sulfid bei der Behandlung mit HNO₃ in eine weiße Ver-
bindung xHgS + xHg(NO₃)₂ übergehen. Deshalb muß in
jedem Falle das Ungelöste auf Quecksilber untersucht wer-
den. Zu diesem Zweck erhitzt man das Ungelöste mit
einigen cem rauchender HCl und fügt so lange tropfenweise
3% iges Wasserstoffsperoxyd hinzu, bis sich der Schwefel
in gelben Tröpfchen oder grauen zusammengeballten Massen
abgeschieden hat. Anschließend koche man 2 Minuten, ver-
dünne mit Wasser auf das Dreifache und filtriere.

3) Die erzielte Lösung in S
Ammoniak übersättigt und

Der Niederschlag 1 kann

Die Hauptmenge des Nie
möglichst wenig Salpetersäur
gelöst. Der auf dem Filter
niederschlag werde auf dem
stannitlösung (Lösung von Z
schüssiger Natronlauge) über
tretende Tiefschwarzfärbung
obige Lösung in Salpetersäure
geteilt:

Blei⁴.

Teil I. Mit verdünnter
H₂SO₄ (3 vol) und Al-
kohol (2 vol) versetzt;
weißer Niederschlag von
PbSO₄ in Ammontartrat
löslich. Diese Lösung
gibt mit K₂Cr₂O₇ eine
gelbe Fällung: PbCrO₄.

Das Filtrat wird untersucht
auf Quecksilber.

1. Durch Eintauchen eines
Kupferbleches: Amalga-
mierung.

2. Durch Versetzen mit Zinn-
chlorurlösung: Abschei-
dung von Hg₂Cl₂ bzw. Hg.

Über Unterscheidung zwischen
Mercuro- und Mercuri-Verbindungen
siehe Tabelle II, Anmerkung 4.

Der Rückstand kann außer
Schwefel noch PbSO₄, BaSO₄
und SrSO₄ enthalten.

Hinterläßt der Rückstand
beim Verbrennen auf einem
Tiegeldeckel einweiße Masse,
so muß diese nach Tab. VII
auf Pb-, Ba- und SrSO₄ unter-
sucht werden.

¹ Die mit H₂S gesättigte Lösung stößt beim Umschütteln des mit dem Finger
Probe des Filtrats nach dem Vermischen mit dem 3—4fachen Volumen Wasser durch I

² Bisweilen findet auch beim Einleiten von H₂S nur eine Abscheidung von S
Chromsäure bzw. Chromaten, von Permanganaten, von schwefliger Säure, vo
von zu viel Salpetersäure oder Königswasser. Im letzteren Falle ist die Lösung
dem Verdünnen mit Wasser von neuem mit H₂S zu prüfen.

³ Bei Gegenwart von Gold oder Platin enthält das Ungelöste auch einen Teil
diesem Falle auch nach dem Verdünnen mit Wasser gelb gefärbt. Man prüfe alsdann
oder Abwesenheit nicht schon durch die Vorproben (argetan sein sollte), indem man
und den Rückstand im Glühröhrchen erhitzt: grauer Quecksilberanflug. In einer and
Niederschlag — und in dem Reste das Gold als solches durch Erwärmen mit Eisenvi

⁴ Das Vorhandensein von Bleisuperoxyd oder von Mennige in dem ursprüngl
wesenheit von anderen Superoxyden und von Chromaten) durch Chlorentwicklung
Bleinitrat und braunschwarzes Bleisuperoxyd über.

⁵ Ist in v

stoffniederschlag.

ntretender Fällung mit der Gesamtmenge auszuführen.

igkeit, in welcher durch Salzsäure kein Niederschlag entstanden ist (s. S. 86), oder nachdem sie durch Eindampfen möglichst vom Säureüberschuß befreit ist, vgl. S. 77) uell unter Wiederholung des Erhitzens (um Arsensäure zu arseniger Säure zu reduzieren) erschlag, so überzeuge man sich, daß durch H_2S alles ausgefällt ist¹, filtriere dann den len Reaktion aus und verarbeite ihn möglichst bald weiter. Das Filtrat werde zur a direkt zu Gruppe C über².

Ammoniumsulfid behandelt (40—50°), die Lösung abfiltriert und mit verd. HCl im milchige Trübung, so sind As, Sb, Sn, Pt und Au nicht vorhanden; der Rest des n in Ammoniumsulfid der gesamte H_2S -Niederschlag, so sind Hg, Pb, Bi, Cu und Cd or in Ammoniumsulfid zu lösen, nach b) (Tab. II) zu untersuchen. Hat sich HCl in der Ammoniumsulfidlösung entstandene Niederschlag ist in diesem Falle den Rest des H_2S -Niederschlags mit einer entsprechenden Menge gelben Ammonium- Ammoniumsulfid enthaltendem Wasser nach a) (s. unten), das Gelöste, nachdem st, nach b) (Tab. II).

so setze man etwas Ammoniumnitrat zu und digeriere nochmals.

Teil: HgS , PbS , Bi_2S_3 , CuS , CdS .

säure kurze Zeit gekocht:

Salpetersäure kann enthalten: Blei-, Wismut-, Kupfer-, Cadmiumnitrat; sie wird mit der Niederschlag 1. von der Flüssigkeit 2., nach dem vollständigen Erkalten, abfiltriert.

enthalten: Pb, Bi.

Die Flüssigkeit 2. kann enthalten: Cu, Cd.

erschlags werde in re unter Erwärmen verbleibende Rest-Filter mit Natriumzinchlorür in über-gossen. Sofort ein-zeigt Wismut an. Die e werde in zwei Teile

Kupfer.

Die ammoniakalische Lösung ist schön blau gefärbt; nach dem An-säuern mit Salzsäure ruft Kaliumferrocyanid einen rotbraunen Nie-derschlag hervor.

Cadmium.

War Kupfer zugegen, so wird die blaue ammoniakalische Lösung mit HCl ange-säuert, mit Eisenpulver einige Zeit behan-delt und filtriert. In das Filtrat, dem man einige Tropfen verd. HCl zugefügt hat, leite man H_2S ein: gelber Niederschlag von CdS :

Sollte ein schwarzer Niederschlag fallen, so besteht er aus Eisensulfid. In diesem Fall versetze man eine neue Probe mit etwas mehr Salzsäure und leite erneut H_2S ein.

Bei Abwesenheit von Cu kann die Be-handlung mit Eisen unterbleiben, doch ist sie auch in diesem Fall zu empfehlen, da gelöstes Blei und Wismut, die die ringelbe Farbe des CdS durch Braunfärbung ver-decken, durch Eisen entfernt werden.

Wismut³.

Teil II. Zusatz von Wasser, dem etwas Ammoniumlösung zugefügt ist, bewirkt eine Be Fällung.

verschlossenen Kölbchens diesen ab; die Ausfällung ist eine vollständige, wenn eine H_2S weder in der Kälte noch beim gelinden Erwärmen mehr verändert wird. Schwefel statt; sie kann bedingt sein durch die Anwesenheit von Ferrisalzen, von n Chlor, Brom, Jod usw., sie kann auch verursacht werden durch das Vorhandensein durch Eindampfen auf ein kleines Volumen vom Säureüberschuß zu befreien und nach

dieser Metalle, die dann mit dem Quecksilber in Lösung gehen. Die Lösung ist in die auf ein kleines Volumen eingedampfte Lösung auf Quecksilber (falls dessen An einige Tropfen der Lösung mit etwas überschüssigem Natriumkarbonat eintrocknet eren Probe weise man das Platin durch Salmiaklösung nach: gelber, kristallischer triollösung oder Oxalsäurelösung: rotbraunes Pulver. —

glichen Untersuchungsobjekte kennzeichnet sich durch die Farbe, sowie (bei Ab-beim Erwärmen mit Salzsäure. Mennige geht beim Schütteln mit Salpetersäure in wasserlöslichen Substanzen nicht enthalten.

Schema des Trennungsganges der Gruppe B.

Schwefelwasserstoffniederschlag.

HgS, PbS, Bi₂S₃, CuS, CdS, As₂S₃, (As₂S₅), Sb₂S₃, (Sb₂S₅), SnS, (SnS₂)
Digestion mit Ammoniumsulfid.

Rückstand (Kupfergruppe)	Lösung (Arsengruppe)
HgS, PbS, Bi ₂ S ₃ , CuS, CdS	AsS ₄ ^{'''} , SbS ₄ ^{'''} , SnS ₃ ^{''} (s. Tab. II)

Trennung der Kupfergruppe (Tab. I)

HgS, PbS, Bi₂S₃, CuS, CdS

Kochen mit 20%iger Salpetersäure

Rückstand	Lösung
HgS (PbSO ₄)	Pb ^{''} , Bi ^{'''} , Cu ^{''} , Cd ^{''}

Übersättigen mit Ammoniak

Fällung	Lösung
Pb(OH) ₂ , Bi(OH) ₃	[Cu(NH ₃) ₄] ^{''} , [Cd(NH ₃) ₄] ^{''}
	Behandlung mit Eisen und Salzsäure

Abscheidung	Lösung
Cu	Cd ^{''}

I. Der aus der Lösung in Ammoniumsulfid durch verd. Salzsäure ausgeschiedene Niederschlag gelb gefärbt: Gemenge von As_2S_3 , Sb_2S_3 , SnS_2 ; bei Gegenwart von Kupfer zeigt dieser rotbraune Färbung. — Der Niederschlag werde mit Ammoniumkarbonatlösung im Ueblichen nachdem er zuvor durch Dekantieren und Auswaschen sorgfältig von H_2S befreit ist abfiltriert.

a) Die Ammoniumkarbonatlösung kann enthalten: Arsensulfid und Spuren von Antimonsulfid.

Sie werde mit Salzsäure übersättigt und dann noch mit etwas Schwefelwasserstoffwasser versetzt: gelber, flockiger Niederschlag von Arsensulfid.

Zur weiteren Kennzeichnung des Arsens werde die Mischung gelinde erwärmt, der Niederschlag nach dem Absetzen durch Dekantieren ausgewaschen und nach möglichst vollständigem Abtropfen nach 1 oder 2 auf Arsen geprüft. Letzteres ist besonders erforderlich, wenn der Niederschlag infolge einer Beimengung von Antimonsulfid, nach dem Absetzen, orange gefärbt ist. In letzterem Falle kann der Niederschlag auch nochmals mit Ammoniumkarbonatlösung digeriert und die filtrirte Lösung von neuem mit Salzsäure übersättigt werden.

1. Der Niederschlag werde in etwas Salzsäure und wenig Kaliumchloratlösung gelöst, das freie Chlor durch Erwärmen vollständig verjagt und die klare Lösung mit der 2—3fachen Menge Natriumhypophosphitlösung (S. 49) eine Viertelstunde im siedenden Wasserbade erhitzt: allmählich eintretende Braunfärbung bzw. Abscheidung brauner Flocken.

Spüren von Arsen sind im Marshschen Apparat nachzuweisen.

2. Der Niederschlag werde in wenig rauchender Salpetersäure gelöst, die Lösung auf ein sehr kleines Volumen eingedampft und der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen. Ein Teil dieser Lösung werde mit Silbernitratlösung versetzt und die Mischung mit verdünntem Ammoniak überschichtet; allmählich rotbraune Zone an der Berührungsfäche; — ein anderer Teil davon werde mit Ammoniak übersättigt und mit Magnesiamixtur (klare Lösung von Magnesiumsulfat und Salmiak in verdünntem Ammoniak) versetzt: weißer, kristallinischer Niederschlag (häufig erst nach einiger Zeit), unter dem Mikroskop betrachtet: sternförmige Kristalle, die durch Silbernitratlösung rotbraun gefärbt werden¹.

β) Der von Arsen befreite Niederschlag werde mit Antimon- und Arsenlösung digeriert.

Die Sulfide werden durch Erwärmen gelöst (etwa noch beigemischt mit verd. Salzsäure), die Lösung durch mäßiges Eindampfen eingedickt und abfiltriert.

1. Auf Antimon, indem man einen Tropfen Wasser verdünnt, mit einigen Tropfen Wasser verdünnt, ein bleiches mit einem kleinen Zinnkugélchen in Berührung bringend, am Platin haftender, nach dem Absetzen, ein gelber Fleck² von Salzsäure unlöslicher Fleck² vorliegt (s. a. 2.).

2. Auf Zinn³, durch die Lösung man in die salzsäurehaltige Lösung bringt und sie damit längere Zeit in verdünnter Salzsäure weiterentwicklung digeriert. Das Filtrat mit einigen Tropfen Silbernitratlösung erwärmt, gelblich, grau, in Salzsäure unlöslich. Etwa gleichzeitig vorhandenes Eisen als schwarzes Pulver an der nach Entfernung des Eisendampfes Antimon gekennzeichnet durch die Eindampfen zur Trockene, auf verdünnter Salzsäure und Versetzen mit Schwefelwasserstoff.

Bei Gegenwart von Kupfer zeigt die Lösung bei Abwesenheit von Antimon, nach dem Eindampfen, Wasser, rotbraun gefärbt.

¹ Zur Orientierung über die in dem Untersuchungsobjekt vorliegende Verbindung werde die Lösung mit Salpetersäure an: Eine Abscheidung von Antimon durch Salpetersäurelösung werde sodann mit Silbernitratlösung auf arsenige Säure und auf Arsensäure geprüft.

² Bei Gegenwart von Kupfer tritt unter dem Zinkkorn ein rotbrauner, bei Gegenwart von Antimon ein gelber Fleck an. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Kupfer und Antimon ein gelber Fleck an. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Kupfer, Antimon und Arsen ein gelber Fleck an. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Kupfer, Antimon, Arsen und Zinn ein gelber Fleck an. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Kupfer, Antimon, Arsen, Zinn und Eisen ein gelber Fleck an. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Kupfer, Antimon, Arsen, Zinn, Eisen und Nickel ein gelber Fleck an. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Kupfer, Antimon, Arsen, Zinn, Eisen, Nickel und Kobalt ein gelber Fleck an. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Kupfer, Antimon, Arsen, Zinn, Eisen, Nickel, Kobalt und Mangan ein gelber Fleck an. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Kupfer, Antimon, Arsen, Zinn, Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan und Blei ein gelber Fleck an. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Kupfer, Antimon, Arsen, Zinn, Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan, Blei und Cadmium ein gelber Fleck an. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Kupfer, Antimon, Arsen, Zinn, Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan, Blei, Cadmium und Zink ein gelber Fleck an. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Kupfer, Antimon, Arsen, Zinn, Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan, Blei, Cadmium, Zink und Silber ein gelber Fleck an. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Kupfer, Antimon, Arsen, Zinn, Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan, Blei, Cadmium, Zink, Silber und Gold ein gelber Fleck an.

Das Kupfer kann in einem kleinen Teile der durch konzentrierte Salzsäure gelöst wirden: Blaufärbung.

³ Stannoverbindungen unterscheiden sich von Stanniverbindungen durch die Farbe der Lösung: Stannoverbindungen geben eine farblose Ammoniumsulfid (vgl. S. 39). Läßt sich ferner der ursprünglichen Substanz durch Erwärmen als Stanniverbindung vorhanden; Stannosalze gehen nur durch Digestion mit gelber Ammoniumsulfidlösung in Lösung über. Stannoverbindungen geben durch verdünnte Salzsäure entzogen werden können, reduzieren $HgCl_2$ -Lösung zu Hg_2Cl_2 .

⁴ Ob das Quecksilber als Mercurio- oder Mercuriverbindung in der zu untersuchenden Substanz vorhanden ist, liefert meist schon das Verhalten des im Glühröhrchen erzeugten Sublimates gegen Lösungsmittel (Wasser, Alkohol usw.). Ungefärbte oder wenig gefärbte Substanzen geben bei Erwärmen eine gelbe Substanz, die sich bei kalter verdünnter Salpetersäure färbt, Mercurisalze dagegen nicht; letztere sind in dem Filtrate der Salzsäurefällung von verdünnter Salzsäure aus dem Untersuchungsobjekt bereiteten Auszuge durch Zinnchlorid nachweisbar.

Niederschlag (2. Teil).
Sulfid löslicher Teil.

Niederschlag ist *gelb* oder *orange*.
Niederschlag häufig eine
erschuß digeriert (40–50°),
t, und die erzielte Lösung

II. Der aus der Lösung in Ammoniumsulfid durch
Salzsäure abgeschiedene Niederschlag ist braunrot oder
braunschwarz gefärbt. Gemenge von As_2S_5 , Sb_2S_5 , SnS_2 ,
 PtS_2 , Au_2S_3 und evtl. CuS .

Rückstand kann enthalten:

Zinnsulfid.

konzentrierte Salzsäure heiß
Arsensulfid bleibt ungelöst),
ndampfen konzentriert und

man einige Tropfen davon
verdünnt und auf einem Platin-
korn oder einem Stannioh-
rt: allmählich *tief schwarzer*,
in Abwaschen mit Wasser in
n der Größe des Flüssigkeits-

uchprobe (S. 40) oder indem
ung einige Stücke Eisendraht
eit bei lebhafter Wasserstoff-
bloße, bzw. *bläßgrünliche* Fil-
salzsäure und *wenig* Queck-
liefert einen weißen oder
en Niederschlag: Hg_2Cl_2 . —
es *Antimon* wird durch das
abgeschieden; letzteres wird,
ahtes ausgewaschen und als
rch Lösen in Königswasser,
nehmen mit verdünnter Salz-
efelwasserstoffwasser (s.S. 37).
er erscheint der Eisendraht,
on, nach dem Abreiben mit

Die Sulfide werden mit *konz.* Salzsäure gekocht:
Die *Lösung* enthält: *Antimon* und *Zinn*, deren Nach-
weis nach I β zu bewirken ist.

Der *Rückstand* enthält: *Arsen*-, *Platin*- und *Gold*-
sulfid; er werde getrocknet und im Glühröhrchen der
Sublimation unterworfen. Es sublimiert Arsensulfid
und Schwefel, auf dem Boden des Röhrchens verbleiben
Platin und Gold. Das Glühröhrchen werde dann zer-
schnitten und das Sublimat mit Ammoniumcarbonat-
lösung nach I α geprüft.

Der aus Platin und Gold bestehende Rückstand
werde in Königswasser gelöst, die Lösung vorsichtig
unter jeweiligem Zusatz von Salzsäure bis fast zur
Trockne verdampft und die rückständige Flüssigkeit,
nach dem Verdünnen mit wenig Wasser, in 2 Teile
geteilt. Der eine Teil werde mit Salmiaklösung versetzt:
allmählich gelber, kristallinischer Niederschlag von
 $(NH_4)_2PtCl_6$, — der andere Teil werde mit Eisenvitriol-
oder Oxalsäurelösung erwärmt: rotbrauner Niederschlag
von metallischem Gold. — (Vgl. Tab. I, Anm. 3.)

ngsform des *Arsens* koche man eine Probe der ursprünglichen Substanz mit Natrium-
eines gelben Niederschlags weist auf *Arsensulfid* hin. Die evtl. abermals filtrierte
prüft (vgl. S. 48 und 50).

wart von *Zinn* ein *grauer*, in *Salzsäure löslicher* Fleck auf. In letzterem Falle wende
n *Kupfer und Antimon* löst sich der Fleck häufig in Salzsäure. Zur evtl. Trennung
vor mit H_2S gesättigt ist, filtriere vom ausgeschiedenen CuS ab und scheidet aus dem
ab.

erhaltenen Lösung des Niederschlags β auch direkt durch Ammoniak nachgewiesen

be des H_2S -Niederschlags und die verschiedene Löslichkeit des SnS und SnS_2 in
anz durch Digestion mit *farblosem* Ammoniumsulfid Zinn entziehen, so ist dasselbe
em Ammoniumsulfid in Lösung. Lösliche Stannosalze, welche dem Untersuchungs-
(vgl. S. 39).

enden Substanz enthalten ist, ist nicht in *allen Fällen* mit Sicherheit zu entscheiden.
limats (vgl. S. 66), sowie die Farbe und das Verhalten des Untersuchungsmaterials
durchfeuchte man mit Natronlauge, wodurch Mercurosalze schwarz, Mercurisalze rotgelb
extrahiert und das Filtrat mit Salzsäure geprüft werden. Mercurosalze werden weiß
ng nach Entfernung der Salpetersäure durch Eindampfen oder direkt in einem mit
rir zu ermitteln.

Schema des Trennungsganges der Gruppe B.

Trennung der Arsengruppe (Tab. II).

Ammoniumsulfidlösung mit HCl fällen

Niederschlag As_2S_5 , Sb_2S_5 , SnS_2

Behandeln mit Ammonkarbonatlösung

Rückstand
 Sb_2S_5 , SnS_2

Lösung
 AsS_4''' und AsSO_3'''

Lösen in konz. HCl
und Versetzen mit Eisen

Rückstand
Sb

Lösung
 Sn''

Vor Beginn dieser Gruppe ist auf Phosphorsäure¹ zu prüfen. — Enthält die Substanz Lösung nicht mit H₂S behandelt, so ist etwa vorhandene Chromsäure³ durch Kochen mit

Nachstehende Operationen sind zunächst mit einer Probe der Lösung und nur bei einer

Das Filtrat vom H₂S-Niederschlag oder falls durch H₂S kein Niederschlag erhalten wäßrige Substanzlösung werde in der Hitze mit Ammoniak alkalisch gemacht und alsdann mit Wasser, dem einige Tropfen Ammoniumsulfid zugesetzt sind, aus und verarbeitet zu bewahren. Entsteht durch Ammoniumsulfid kein Niederschlag, so gehe man direkt zu

Der gut ausgewaschene Ammoniumsulfidniederschlag werde mit kalter Salzsäure (von 10%) filtriert und ausgewaschen (nur wenn er rein schwarz)

a) Der schwarze Rückstand (a) kann enthalten CoS und NiS.

Eine kleine Menge des Niederschlags werde zunächst in der Phosphorsalzperle geprüft; Blaufärbung, besonders der noch warmen Perle: *Kobalt*.

Den Rest des Niederschlags löse man heiß in Königswasser, verdampfe die filtrierte Lösung bis fast zur Trockne, nehme den Rückstand mit etwas Wasser auf und prüfe diese Lösung (4 Teile) in folgender Weise:

Kobalt.

1. Man versetze mit Ammoniumrhodanid in Substanz und schüttele mit Amylalkohol-Äthergemisch: Tiefblaue Ätherschicht s. S. 23.

2. Man alkalisiere mit Kalilauge, mache mit Essigsäure stark sauer und füge konz. Kaliumnitritlösung im Überschuß zu: allmählich gelber, kristallinischer Niederschlag, der die Phosphorsalzperle blau färbt.

Nickel.

1. Man versetze mit NH₃ im Überschuß und einigen Tropfen H₂O₂ und gebe alkoholische Dimethylglyoximlösung im Überschuß hinzu: scharlachroter Niederschlag.

2. Man setze tropfenweise Kaliumcyanidlösung zu, bis der entstehende Niederschlag sich eben wieder gelöst hat, koche auf und schichte diese Lösung auf 5 ccm 20% ige Natronlauge, der einige Tropfen Brom zugefügt sind: Schwarzbraune Zone oder schwarzbrauner Niederschlag.

b) Die Lösung

Eine kleine Menge der Lösung werde in der Phosphorsalzperle erwärmt; gelber Niederschlag, der wenig Calciumniederschlag enthält. Die Untersuchung auf Phosphorsalzperle

Die Lösung eingengt, mit Wasser verdünnt, sofort abfiltriert

d) Die Lösung (d)⁶ kann enthalten:

Mangan und Zink.

Ein Teil der Lösung d wird mit Essigsäure angesäuert und mit H₂S-Wasser versetzt: weißer Niederschlag, Zink. Weitere Charakterisierung durch Rinnmanns Grün (s. S. 27). Den Rest der Lösung d koche man mit einem Überschuß an Natronlauge unter Zugabe von H₂O₂ bis zum Verschwinden des NH₃-Geruchs.

Mangan scheidet sich aus der Flüssigkeit, die noch stark alkalisch reagieren muß, in braunschwarzen Flocken ab. Charakterisierung durch die grüne Manganatschmelze (s. S. 29) unerlässlich, da auch Kobalt sich in braunen Flocken abscheiden kann.

Die vom abgeschiedenen Mn abfiltrierte Flüssigkeit wird mit Salzsäure angesäuert und mit Kaliumferrocyanidlösung versetzt: weißer, flockiger Niederschlag, *Zink*.

Der Niederschlag (d) werde mit Wasser gewaschen und mit Wasser verdünnt; evtl. entstandenen Niederschlag abfiltrieren

Der Niederschlag (d) werde mit Wasser gewaschen und mit Wasser verdünnt; evtl. entstandenen Niederschlag abfiltrieren

Eisen (evtl. Mangan) nachweis von Manganat (evtl. Manganat) (s. d.). Den Rest verd. HCl und Kaliumferrocyanidlösung zugeben. Blauer Niederschlag. Über die Untersuchung auf Ferro- und Ferricyanid s. Tab. IV Ammoniumsulfid

¹ Auf Phosphorsäure prüfe man sowohl vor als auch bei positivem Ausfall in der Ammoniumsulfidgruppe unter b. Ist die Prüfung im ersten Falle positiv, unter b dagegen negativ, so braucht in diesem Falle die Phosphorsäure nicht entsetzt zu werden.

² Weinsäure kann infolge Komplexbildung die Ausfällung von Eisen, Aluminium und Chrom verhindern. Um sie zu entfernen, dampfe man die nach Gruppe C zu prüfende Lösung zur Trockne und erhitze den Rückstand mit konz. Schwefelsäure, der man einige Tropfen konz. Salpetersäure zusetzt. Ist die Flüssigkeit wieder hell geworden, so verdünne man mit Wasser, koche kurze Zeit, filtriere von etwa gebildeten unlöslichen Sulfaten ab und behandle das Filtrat mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff zur Prüfung auf die Ammoniumsulfidgruppe wie oben angegeben. Die unlöslichen Sulfate werden nach Tabelle VII e untersucht.

³ Bei Gegenwart von Chromat ist die Lösung gelb; entscheidender Nachweis mit H₂O₂, s. S. 61.

⁴ Zur Prüfung auf Vollständigkeit der Fällung bringe man mit dem Glasstab einen Tropfen der Mischung bildet sich bei Überschuß von Ammoniumsulfid eine schwarzbraune Zone.

⁵ Bei Gegenwart von Nickel ist das Filtrat häufig durch kolloidales NiS braun gefärbt. Man säuere die Lösung mit Essigsäure an und prüfe diese nach C, a, das Filtrat nach Tab. D.

⁶ Bei Gegenwart von Chrom besitzt sie meist eine rötliche oder rotviolette Farbe; es ist keine weitere

Niederschlag.

Substanz Weinsäure², so ist diese vor Beginn dieser Gruppe zu entfernen. — War die Substanz mit Alkohol und HCl in Chromsalz (Grünfärbung) überzuführen.

zutretender Fällung mit der Gesamtmenge auszuführen.

Es ist zu beachten, dass es nicht nur um die Lösung der Substanz oder die mit Salmiaklösung versetzte Lösung geht, sondern auch um die Lösung der Substanz mit H₂S gesättigt⁴. Den entstandenen Niederschlag filtriere man ab, wasche ihn möglichst bald weiter. Das Filtrat⁵ ist zur Untersuchung nach Gruppe D aufzufahren und Gruppe D über.

(5 vH HCl) im Überschuß geschüttelt. Der ungelöst verbleibende Anteil wird nach (b) gefärbt ist) nach a) untersucht, das Filtrat nach b).

Probe (b) kann enthalten Fe⁺⁺, Cr⁺⁺⁺ (Grünfärbung der Lösung), Al⁺⁺⁺, Mn⁺⁺ und Zn⁺⁺, sowie die Phosphate und Oxalate des Ca, Sr, Ba und Mg.

Probe dieser Lösung werde zunächst, nach vollständiger Entfernung des H₂S durch Phosphorsäure (mit dem mehrfachen Volumen salpetersaurer Ammoniummolybdatlösung oder durch salpetersaurer Ammoniummolybdatlösung, kristallinischer Niederschlag —) und eine zweite Probe auf Oxalsäure geprüft (mit Natriumkarbonatlösung kochen, filtrieren, Filtrat mit Essigsäure übersättigen und mit Ammoniumchloridlösung versetzen: weiße, meist erst nach einiger Zeit eintretende Trübung). Löste sich das Objekt in Wasser mit neutraler oder schwach saurer Reaktion, so ist die Anwesenheit von Phosphaten und Oxalaten in Lösung (b) von vornherein ausgeschlossen.

I. Bei Abwesenheit von Phosphaten und Oxalaten.

Die Probe (b) werde durch Kochen vom H₂S befreit, mit 2 ccm konz. HNO₃ versetzt, etwas Ammoniak übersättigt und der entstandene Niederschlag (c) von der Flüssigkeit (d) abfiltriert.

Der Niederschlag (c) kann enthalten Fe, (Mn), Cr, Al. Man löst ihn in wenig verd. H₂SO₄ und veredelt, falls klar filtrierte Lösung in einem Glasgefäß (kein Porzellan nehmen) mit aluminischer H₂O₂ im Überschuß und 10 ccm H₂O₂ von 3%. Man erwärme die Flüssigkeit mit dem entst. Niederschlag 10 Minuten, koche anschließend 3 Minuten und filtriere den entstandenen Niederschlag e von der Flüssigkeit f ab.

Die Flüssigkeit (e) enthält:

Mangan). Zum Nachweise führe man mit dem Niederschlags schmelze ausst löse man in verd. HCl versetze mit verd. HCl (Niederschlag: Eisen. Abscheidung von Eisenverbindungen

Die Flüssigkeit f kann enthalten: Chrom und Aluminium.

Chrom.

Ist die Flüssigkeit f gelb gefärbt, so ist Chrom vorhanden. Zum weiteren Nachweis versetze man eine Probe der Lösung f mit H₂O₂ und Äther, säure mit verd. Schwefelsäure an und schüttele. Blaue Ätherschicht: Chrom.

Bei sehr geringer Gelbfärbung versetze man eine Probe der Lösung f mit Diphenylkarbazidlösung und säure die jetzt rote Lösung mit verd. Schwefelsäure an. Violette Färbung: Chrom.

Aluminium.

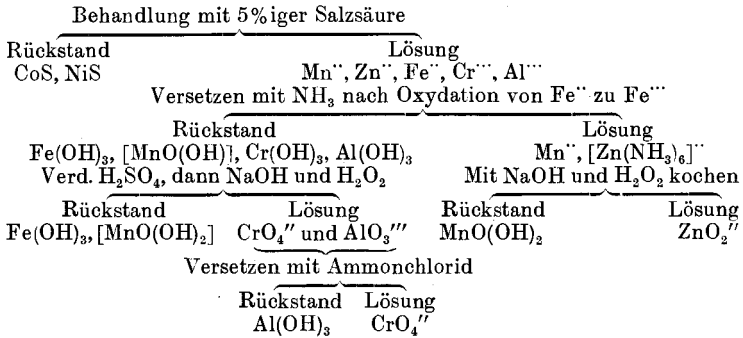
Die Hauptmenge der Lösung f versetze man mit etwa einem Drittel Volumen festen Ammonchlorids und erhitze zum Sieden. Gallertartiger Niederschlag oder weiße Flocken: Aluminium. Die Abscheidung werde abfiltriert, ausgewaschen und in wenig Essigsäure gelöst und durch Morindlösung (s. S. 20) oder Alizarinsulfosaures Natrium (s. S. 20) als Aluminium identifiziert.

Das Filtrat auf Filterpapier und einige Millimeter davon entfernt einen Tropfen Bleiacetat. An der Berührungsstelle wird in diesem Falle mit Essigsäure an und koche, bis das NIS sich in Flocken abgeschieden hat. Man unternehme Rücksicht darauf zu nehmen.

Schema des Trennungsganges der Gruppe C.

Ammoniumsulfidniederschlag.

CoS, NiS, MnS, ZnS, FeS, Cr(OH)₃, Al(OH)₃.



Gruppe
Ammoniumsulfidniederschlag
II. Bei Anwesenheit von Phosphorsäure

Die salzsaure von CoS und NiS abfiltrierte Lösung des Ammoniumsulfidniederschlags mit Salpetersäure gekocht (um vorhandenes Ferrosalz zu oxydieren; eintretende Schwefelwasserstoffentwicklung vermeiden).

a) *Ist nur Oxalsäure vorhanden*, so werde mit Ammoniak übersättigt und die Flüssigkeit (d) ist auf Mangan und Zink nach Tab. III d zu untersuchen. Etwa 5 Minuten mit überschüssiger, konz. Natriumkarbonatlösung gekocht, heiß filtriert. Oxalsäure befreite Niederschlag ist alsdann in wenig Salzsäure zu lösen und die Lösung durch Filtrieren auf Al, Fe, Cr (evtl. Mn) wie unter Tab. III c angegeben, zu prüfen. Gruppe vereinigt.

β) *Ist nur Phosphorsäure oder Phosphorsäure und Oxalsäure vorhanden*, so werde die Lösung b, Tab. III) ist das Verfahren 1 nicht zu empfehlen, man verfähre nach Tab. III c.

Verfahren 1. a) *Ist nur Phosphorsäure zugegen*, so werde die mit Salpetersäure oxydierte Lösung b, Tab. III, in einer kleinen Porzellanschale auf Eisen geprüft. Der Hauptteil der Lösung wird mit Ammoniak bis zur Entfärbung und mit verd. Salzsäure tropfenweise bis zum Verschwinden des entstandenen Niederschlags langsam Eisenschloridlösung bis zur schwachen Gelbfärbung zugesetzt. Das Filtrat auf ein mehrfaches Volumen, füge 1—2 g Ammonacetat hinzu, koche einige Minuten.

Der heiß filtrierte und mit heißem Wasser gut ausgewaschene Niederschlag wird auf Eisen geprüft und ist darauf nach Tab. III c zu prüfen. Das farblose Filtrat wird eingeeengt. Ammoniumchlorid mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff gefällt. Der Niederschlag (Cr). Er werde in wenig Salzsäure gelöst, durch Kochen von H₂S befreit und nach Tab. III d weiter behandelt.

Das Filtrat kann enthalten: Ca, Sr, Ba, Mg; es wird mit dem Filtrat der Ammoniumsulfidniederschlag vereinigt.

Um zu entscheiden, ob etwa gefundenes Eisen als Ferro- oder als Ferrisalz vorliegt, werde die filtrierte Lösung in zwei Teile. Einen Teil versetze man mit verd. Salzsäure, einen anderen mit verd. Salzsäure und verd. Salpetersäure. Ein blauer Niederschlag, Ferrisalze rufen eine rotbraune Färbung hervor; den anderen Teil versetze man mit verd. Salzsäure, Ferrisalze rufen eine weiße, jedoch rasch blau werdende Färbung hervor, Ferrosalze rufen eine weiße, jedoch rasch blau werdende Färbung hervor.

be C.

Tab. IV.

Niederschlag (2. Teil).
Phosphaten und Oxalaten.

Niederschlags (Lösung b, Tab. III) werde bei Gegenwart von Eisen mit etwas Gelbfärbung), oder bei *Abwesenheit von Eisen* nur bis zur Verjagung des Stoffes gekocht.

und der entstandene Niederschlag (c) von der Flüssigkeit (d) sofort abfiltriert. n, der Niederschlag (c) werde unter Ergänzung des verdampfenden Wassers triert und sehr sorgfältig mit heißem Wasser ausgewaschen. Der hierdurch von diese Lösung mit Ammoniak zu fällen. Der entstehende Niederschlag ist nach ifen. Das ammoniakalische Filtrat werde mit dem Filtrat der Ammonsulfid-

n, so verfähre man nach 1, 2, oder 3. Bei Gegenwart von Chrom (Grünfärbung dann nach 2 oder 3.

etersäure oxydierte und vom robe mit Ammoniumrhodanid estehung eines Niederschlages iederschlag versetzt. Darauf nn verdünne man mit Wasser uten und filtriere heiß.

g kann enthalten: Al und Cr und nach Zusatz von etwas lag: kann enthalten: Zn, Mn ch Alkalisieren mit NH_3 nach

moniumsulfidgruppe vereinigt.

b) *Ist Phosphorsäure und Oxalsäure vorhanden*, so wird die Lösung b, Tab. III, zur Trockne eingedampft; der verbleibende Salzurückstand wird zur Zerstörung der Oxalate in einem Tiegel schwach geglüht und wieder in Salzsäure gelöst. Die weitere Behandlung erfolgt nach 1. a.

Verbindung vorhanden ist, löse man eine Probe der ursprünglichen Substanz in man mit *frisch bereiteter* Kaliumferricyanidlösung: *Ferrosalze* verursachen einen n Teil versetze man mit Kaliumferrocyanidlösung: *Ferrisalze* verursachen einen e Fällung hervor. Vgl. auch S. 25 bis 26.

Grup
Ammoniumsulfidniederschlag
II. Bei Anwesenheit von

Verfahren 2. Bei Gegenwart von Phosphorsäure oder von Phosphorsäure befreit, mit 2 ccm konz. Salpetersäure versetzt, etwas eingeeengt, mit NH_3 überabfiltriert. Die Lösung d kann enthalten Zink und Mangan und ist nach T genommen und mit 2–3 g konz. Schwefelsäure und 2–3 g gesättigter Ammoniumsulfidlösung gedampft, bis sich weiße Nebel von Schwefelsäure verflüchtigen. Nach dem Abfiltrieren, der Rückstand auf einem kleinen Filter gesammelt, mit Alkohol sorgfältig gewaschen, wenig verdünnter Salzsäure gekocht.

Die *salzsaure Lösung* kann enthalten die Sulfate des *Al, Fe, Cr, Mn, Ca*, Sie wird mit Ammoniak übersättigt und der Niederschlag von der Flüssigkeit abfiltriert.

Der Niederschlag kann enthalten:

$\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$,
evtl. auch Spuren von Mangan.

Er wird nach c, Tab. III, untersucht.

(Bei ungenügendem Auswaschen mit Alkohol enthält der Niederschlag auch noch kleine Mengen der Phosphate von *Ca, Sr, Ba.*)

Das Filtrat kann enthalten: *Mn, Ca, Mg*

Dem Filtrat setzt man 3 g Ammoniumchlorid zu. Ein Niederschlag kann bestehen aus NiS und CoS . Man löst in 5%iger Salzsäure, gelöst zurückbleiben und untersucht die Lösung auf Nickel und Kobalt durch Wasserstoff durch Kochen, wie unter d, Tab. III, untersucht.

Das Filtrat von MnS werde eingedampft, der Rückstand mit Salzsäure schwach gegläutet. Der Rückstand wird in Wasser gelöst.

Die Lösung kann enthalten *Ca* und *Mg*, die Ammoniumsulfidgruppe vereinigt.

Verfahren 3. a) Ist nur Phosphorsäure zugegen, so werde die salzsaure Lösung eingedampft und der chlorfreie Rückstand (Prüfung mit AgNO_3) in einem Reagenzglas auf einem kleinen Filter abfiltriert. Nach halbstündigem Erhitzen und prüft einen kleinen Anteil nach dem Filtrieren mit Ammoniummolybdatsäure Salpetersäure und Zinnfolie zuzusetzen und zu kochen. Nun verdünnt man mit Wasser, die geklärte Flüssigkeit wird abgehebert und zur Entfernung von etwaiger Schwefelwasserstoff durch Erwärmen vertrieben.

Die nun von Phosphorsäure befreite Lösung kann enthalten die Nitrate von *Al, Fe, Cr, Mn, Ca, Sr, Ba*, sie wird mit Ammoniak übersättigt und der entstehende Niederschlag sofort von der Flüssigkeit abfiltriert.

Der Niederschlag kann enthalten: $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, evtl. auch Spuren von *Mn*. Er wird nach c, Tab. III, untersucht.

b) Ist Phosphorsäure und Oxalsäure vorhanden, so wird die salzsaure Lösung eingedampft, der Rückstand wird zur Zerstörung der Oxalate in einem Tiegel schwach gegläutet, weiter verfahren.

Niederschlag (2. Teil) (Fortsetzung).
Phosphaten und Oxalaten.

und Oxalsäure werde die salzsaure Lösung b, Tab. III durch Kochen vom H_2S übersättigt und der entstandene Niederschlag (c) von der Flüssigkeit (d) sofort ab. III (d) zu untersuchen. Der Niederschlag (c) werde mit verd. Salzsäure auf Ammoniumsulfatlösung versetzt. Die Mischung werde unter Umrühren so weit einge- erkalten werde die Masse mit der 3—4fachen Menge Alkohol gleichmäßig ver- tigt (bis zur annähernd neutralen Reaktion) ausgewaschen und schließlich mit

Mg.
Löslichkeit sofort abfiltriert.

Mg.
Niederschlag zu und leitet Schwefelwasser- aus MnS , evtl. auch aus Spuren von Phosphorsäure, wobei NiS und CoS un- ung nach Verjagung des Schwefel- ab. III angegeben ist, auf Mangan. und zur Entfernung der Ammon- d mit Salzsäure befeuchtet und

Mg. Sie wird mit dem Filtrat der

Das in Salzsäure nicht Gelöste kann enthalten die Sulfate des (*Ca*), *Sr*, *Ba*.

Die gut ausgewaschenen Sulfate werden mit konz. Natriumkarbonatlösung unter Ergänzung des verdampfenden Wassers etwa 5 Minuten lang gekocht; nach dem Absetzen wird die über- stehende Flüssigkeit möglichst klar durch ein kleines Filter gegossen, der Rückstand in der gleichen Weise noch 2—3 mal mit Natrium- karbonatlösung behandelt und endlich auf dem nämlichen Filter gesammelt. Nach dem Aus- waschen löse man die in der Hauptsache aus Karbonaten bestehende Masse in verdünnter Essigsäure und untersuche die filtrierte Lösung direkt auf (*Ca*), *Sr* und *Ba*, wie unter Gruppe D, Tab. VI erörtert ist.

Lösung b, Tab. III, zur Entfernung von Cl' wiederholt mit Salpetersäure zur 10 ccm konz. Salpetersäure ($d = 1,4$) gelöst. Unter Erwärmen und Umrühren zen dampft man fast bis zur Trockne ein, kocht mit verdünnter Salpetersäure at, ob alle Phosphorsäure abgeschieden ist; andernfalls ist von neuem konz. it dem 10fachen Volumen Wasser und läßt in einem hohen Zylinder über Nacht va gelöstem (Blei und) Zinn Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach dem Filtrieren

te von *Al*, *Fe*, *Cr*, *Mn*, *Zn*, *Ca*, *Sr*, *Ba*, *Mg*. Sie wird mit Ammoniak über-

Das Filtrat kann enthalten: *Mn*, *Zn*, *Ca*, *Sr*, *Ba*, *Mg*.

Es werde, wie beim Verfahren 1 a, Tab. IV, erörtert ist, weiter untersucht.

Lösung b, Tab. III, mit Salpetersäure zur Trockne eingedampft; der verbleibende ht und mit Salpetersäure aufgenommen. Im übrigen wird nach 3. a (s. oben)

Gruppe Ammoniumkarbonat

Nachstehende Operationen sind zunächst mit einer Probe der Lösung und etwa ausgeschiedenes NiS , Cr(OH)_3 usw. abfiltriert, das Filtrat alsdann mit Salzsäure gemacht und mit Ammoniumkarbonatlösung im Überschuß versetzt. Hierauf erwärme man und Ammoniumkarbonatlösung zu und filtriere nach vollständiger Ausfällung¹ den entstandenen Niederschlag ab. Entsteht mit Ammoniumkarbonat keine Fällung, so prüfe man bevor man zu Salzsäure und mit Ammonoxalatlösung. Entsteht eine Fällung, so ist zum mindestens ein Ammoniumsalz (zu viel Ammoniumsalz). In diesem Falle verdampfe man die ammoniakalische Flüssigkeit zu Trockne, verd. HCl auf und fälle erneut mit Ammoniak und Ammoniumkarbonat wie oben.

War in der ursprünglichen Lösung nur durch H_2S ein Niederschlag entstanden, so wende man dagegen weder durch H_2S , noch durch $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ eine Fällung entstanden, so wende man sauer gemacht sein sollte) versetzt und dann wie oben behandelt.

Der Niederschlag (a), welcher CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 enthalten kann, werde in

I. Teil.	II. Teil
<p>Werde mit dem gleichen Raumeil gesättigter Calciumsulfatlösung versetzt und eine halbe Minute zum Sieden erhitzt.</p> <p>Bleibt die Flüssigkeit klar, so ist nur Calcium vorhanden; in diesem Fall kann man Teil II und III zum weiteren Nachweis des Calciums direkt mit Ammonoxalatlösung versetzen: weißer, bisweilen erst allmählich sich ausscheidender Niederschlag:</p> <p style="text-align: center;">Calcium.</p>	<p>Man versetze mit etwas Natriumkaliumdichromatlösung im Überschuß einige Zeit zum Sieden; gelber Niederschlag.</p> <p>Einen eventuell entstandenen Niederschlag nach dem Erkalten und Absitzen, man versetze mit Ammoniak alkalisch, versetze mit Essigsäure und erwärme einige Zeit auf 60–70°C, so sind Sr und Ca nicht vorhanden. Ein Niederschlag, so filtriere man ihn ab, versetze mit wenig Essigsäure, versetze die Lösung mit Calciumsulfatlösung und koche zum Sieden. Auftretende Trübung bzw. Fällung zu</p>

¹ Eine Probe des klaren Filtrats werde durch erneuten Zusatz von Ammoniumkarbonat

Gruppe

Flüssigkeit, die durch Schwefelwasserstoff, Ammoniumsulfid und Ammoniumcarbonat davon befreit worden ist. Sie kann enthalten

Prüfung auf Ammoniak.	Prüfung auf Magnesium.	
<p>Eine Probe des ursprünglichen Untersuchungsmaterials werde mit überschüssiger Natronlauge erwärmt. Die Gegenwart von</p> <p style="text-align: center;"><i>Ammoniak</i></p> <p>gibt sich zu erkennen, 1. durch den Geruch, 2. die Bildung weißer Nebel, die beim Nähern eines mit HCl befeuchteten Glasstabes entstehen, 3. die Blaufärbung feuchten roten Lackmuspapieres.</p> <p>Sind in dem Untersuchungsobjekte Cyanverbindungen enthalten, so ist obige Prüfung auf Ammoniak mit verdünnter Natronlauge oder mit Natriumkarbonatlösung auszuführen.</p>	<p>Ein Teil obiger Flüssigkeit (Gruppe E) werde mit Ammoniumcarbonat im starken Überschuß und dann mit etwas Natriumphosphatlösung versetzt. Die Gegenwart von</p> <p style="text-align: center;"><i>Magnesium</i></p> <p>gibt sich durch einen weißen, kristallinischen unter dem Mikroskop charakteristischen Niederschlag zu erkennen, der sich sogleich oder erst nach einiger Zeit bildet.</p> <p>Eine sofort eintretende weißliche Trübung, die sich beim Stehen zu amorphen Flocken absetzt, rührt meist nur von einer kleinen Menge Calcium her. Man löse dann diese Flocken in verdünnter Essigsäure, füge Ammonoxalatlösung zu, lasse längere Zeit stehen und prüfe schließlich die filtrierte Flüssigkeit nochmals, wie oben angegeben, auf Magnesium.</p>	<p>a) Bei Abwesenheit der etwas eingeeinigten Platinbleche zur Trocknung, mit einem Teste so sind K, Na, Li nicht vorhanden. Trockne, verjage die Flüssigkeit und prüfe einen Teil davon in der Flamme des Spektroskopes: violett: Kalium; durch Kobaltglas oder ein Infrarotprisma betrachtet, erscheint die Flamme karmoisinrot. Ein Teil des ammoniumcarbonatfreien Glührückstandes (Prüfung mit Neßlersagens s. S. 15) (m) werde ferner in wenig Wasser gelöst und mit Platinbleche oder Natriumkobaltlösung geprüft (vgl. S. 12).</p> <p>b) Bei Abwesenheit der Essigsäure stören besonders mit Wasser aufgeweichte und filtriert. Aus dem Filtrat in der Hitze entfernt, d</p>

Niederschlag.

und nur bei eintretender Fällung mit der Gesamtmenge auszuführen.

Verjagung und Zersetzung des Ammoniumsulfids etwa auf die Hälfte eingedampft, angesäuert, durch Erwärmen geklärt, nochmals filtriert, mit Ammoniak alkalisch, an die Mischung etwa 10 Minuten auf 60–70°, füge noch einige Tropfen Ammoniak- unden Niederschlag (a) ab; das Filtrat (b) ist zur weiteren Prüfung nach Gruppe E der Gruppe E übergeht je eine Probe der ammoniakalischen Lösung mit verd. Schwefel-Elémenten Ca, Sr, Ba vorhanden, obwohl Ammonkarbonat keinen Niederschlag ergab, nur Trockne, glühe zur Entfernung der Ammonsalze, nehme den Rückstand mit wenig

so dampfe man das Filtrat zur Verjagung des H_2S ein und behandle es wie oben. die Lösung der ursprünglichen Substanz mit Salmiaklösung (falls sie vorher nicht

wenig verdünnter Essigsäure gelöst und die klare Lösung in 3 Teile geteilt.

III. Teil.

Ammonkarbonatlösung und mit auf und erhitzte die Mischung Niederschlag: **Barium**. Niederschlag filtriere man ab, mache das rotgelbe Filtrat mit Ammonkarbonatlösung. Bleibt die Flüssigkeit. Entsteht dagegen ab, löse ihn in möglichst mit dem gleichen Raum eine halbe Minute. Eine zeigt **Strontium** an.

War die Ammonkarbonatprobe im Teil II positiv, so versetze man Teil III mit verd. Schwefelsäure, koche einige Minuten, lasse absitzen, filtriere, mache das Filtrat mit Ammoniak alkalisch und füge Ammonoxalatlösung hinzu: weißer, bisweilen erst allmählich sich ausscheidender Niederschlag deutet auf Calcium. Der Niederschlag werde abfiltriert, mit etwas Wasser gewaschen und mit einigen Tropfen verd. Salzsäure vom Filter gelöst. Mit dieser Lösung stelle man nach Zugabe eines Tropfens verd. Schwefelsäure die Gipsprobe (s. S. 15) an; nadelförmige, häufig zu Büscheln vereinigte Gipskristalle: **Calcium**.

Ammonkarbonatlösung und Erwärmen auf 60–70° nicht verändert.

E.

Ammonkarbonat fällbare Stoffe nicht enthält, oder nach Gruppe A, B, C und D enthalten Salze des Mg, K, Na, Li und NH_4 .

Prüfung auf *Kalium, Natrium, Lithium*.

von *Magnesium* (Schwefelsäure und Phosphorsäure). Man verdampfe einige Tropfen (nicht mit Natriumphosphat versetzten) Flüssigkeit (Gruppe E) auf einem blanken Platinblech, glühe den Rückstand schwach, befeuchte die Stelle, auf der die Verdunstung Tropfen Wasser und verdunste diesen abermals, ohne zu glühen. Bleibt kein Rückstand, ist nicht vorhanden, andernfalls verdampfe man eine größere Menge obiger Flüssigkeit zur Entfernung der Ammoniumsalze durch schwaches Glühen des Verdampfungsrückstandes im Tiegel über der restierenden Masse (m), nach dem Durchfeuchten mit Salzsäure, am Platindrahte Bunsenschen Brenners. Die Flamme färbt sich:

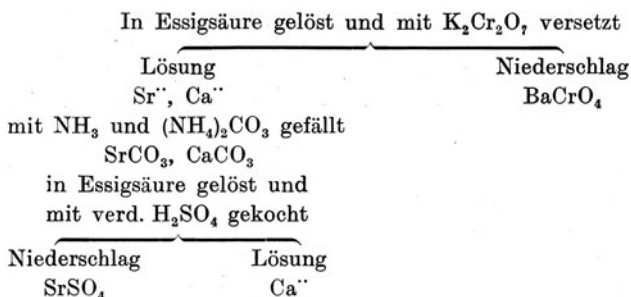
ein intensives gelb: *Natrium*; durch ein Indigoprisma oder Kobaltglas betrachtet, verschwindet die Färbung. Fällungsreaktionen s. S. 13 2a und 2c; letztere ist nur bei Abwesenheit von Phosphorsäure anwendbar.

karmintrot: *Lithium*; durch eine dünne Schicht eines Indigoprismas erscheint die Flamme rot, durch Kobaltglas oder dickere Schichten des Indigoprismas betrachtet, verschwindet die Färbung. Bei Gegenwart von Natrium in wesentlicher Menge muß das Lithium dem scharf getrockneten Glührückstand (m) durch ein Gemisch aus gleichen Teilen Alkohol und Äther entzogen und im Verdunstungsrückstand des Auszuges durch die Flammenfärbung kenntlich gemacht werden. Das Lithium muß zur Extraktion in Form des Chlorids vorliegen; im anderen Falle ist es am sichersten spektroskopisch nachzuweisen.

von *Magnesium* (Schwefelsäure und Phosphorsäure). 1. Schwefelsäure und Phosphorsäure den Nachweis des Lithiums. 2. Der ammoniumsalzfreie Glührückstand (m) werde mit Barytwasser bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt, das Gemisch aufgekoacht, mit heißen Filtrate werde der Barytüberschuß durch Versetzen mit Ammonkarbonat entfernt, die abermals filtrierte Flüssigkeit verdampft, geglüht und der Rückstand, wie oben, geprüft.

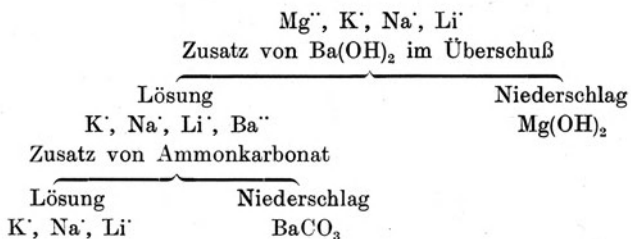
Schema des Trennungsganges der Gruppe D.

Ammonkarbonatniederschlag



Schema des Trennungsganges der Gruppe E.

Filtrat der Ammonkarbonatgruppe



III. Untersuchung des in Säuren Unlöslichen

Der bei der Untersuchung von Oxyden, Salzen usw., oder von Gemengen derselben Lösliche durch wiederholtes Behandeln mit Königswasser und Auswaschen mit salzsaurer Bromsilber, Jodsilber, Bleichlorid, Bleisulfat, Zinn- und Antimonoxyde, [Calcium-], Strontium nach sorgfältigem Auswaschen nach a), b), c), d), e) und f) geprüft.

a) Kohle

Ist in dem unlöslichen Rückstande nur vorhanden, wenn er schwarz oder dunkelgrau gefärbt ist, und wenn er bei dem Erhitzen auf dem Platinbleche *verglüht*. Zum weiteren Nachweise erhitze man einen Teil davon mit konz. H_2SO_4 in einem Reagenzglas zum Kochen und leite die entweichenden Dämpfe in klares Barytwasser oder in ammoniakalische Bariumchloridlösung: weiße, in Essigsäure lösliche Fällung von $BaCO_3$. —

Ist Kohle gefunden, so entferne man sie vor der weiteren Untersuchung durch Rösten auf einem Tiegeldeckel oder Porzellanscherven.

Graphit ist in der gleichen Weise wie die Kohle zu erkennen, nur muß der H_2SO_4 etwas gepulvertes $K_2Cr_2O_7$ zugefügt werden. Auch das Äußere und die Bildung von CO_2 beim Verbrennen des im Leuchtgasgebläse zum starken Glühen erhitzten Graphits in reinem Sauerstoff, dienen zu dessen Erkennung.

b) Kieselsäure

Ist mit dem getrockneten, ungelösten Rückstande die Schaumprobe (s. S. 52) durch Schmelzen mit Natrium-Kaliumcyanid durch die Ammonmolybdatreaktion nachweisbar.

Sollte der in praxi selten vorkommende Rückstand vorliegen, daß der unlösliche Rückstand in Wasser unlöslich ist, so entferne man die Bestandteile nach den beistehenden Angaben und setze zur weiteren Untersuchung auf dem Filter (s. S. 52) und γ).

Dem unlöslichen Rückstande durch Kieselsäure kann bei den nachfolgenden Gruppen c), d), e) und f) gewöhnlich vorkommen.

d) Antimon- und Zinnoxide.

Vorproben. 1. Mit einem kleinen Teil des unlöslichen Rückstandes (Rückstand von c) stelle man die Leuchtprobe (s. S. 40) an: blauer Flammensaum, Zinn. 2. Ein weiterer Teil werde mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Salzsäure unter Zusatz von etwa 0,3 g festem Kaliumjodid einige Minuten gekocht. Die durch Jodbraun gefärbte Lösung werde filtriert, mit etwas Zinnchlorür entfärbt und nach dem Verdünnen mit Wasser auf dem Platinblech mit einem Zinnkorn versetzt (s. Tab. II β). Schwarzer Überzug auf dem Platin: Antimon.

Weiterer Nachweis durch einen Aufschluß mit Soda und Schwefel (s. S. 81).

e) [Calcium-], Strontium

Man koche den Rückstand mit Wasser als Ersatz des verdampften Natriumcarbonats, gieße nach dem Abkühlen die Flüssigkeit möglichst klar durch ein Filter, dann den Rückstand noch 2—3 mal mit Natriumcarbonatlösung auf demselben Filter. Das Filtrat sättigen mit HCl durch Bariumchlorid, die Säure zur Prüfung; bei deren Abwesenheit und Ba nicht als Sulfate in der Lösung vorhanden sein. Der Rückstand durch Erhitzen aus $[CaCO_3]$, $SrCO_3$, $BaCO_3$ durch Essigsäure fälliges Auswaschen in Essigsäure, filtrierte Lösung dann direkt auf Sr und Ba untersucht.

Enthält der unlösliche Rückstand Silber, so ist obige essigsaure Lösung nach Gruppe D erst durch Erhitzen

¹ Schwefel, aus Sulfiden ausgeschieden, kann meist mechanisch oder nötigenfalls durch Erhitzen des „unlöslichen Rückstandes“ getrennt werden; er kennzeichnet sich durch das Äußere und die Bildung von CO_2 beim Verbrennen.

² Ist im Gange der Analyse Wismut gefunden, so ist es evtl. vor der Prüfung mit Salzsäure zu entfernen, falls die Möglichkeit vorliegt, daß ein Teil davon in denselben Rückstand auf Pb und Bi geprüft werden, wie auf Tab. I angegeben ist.

³ Bei der Zersetzung der Ferro- und Ferricyanide durch H_2SO_4 (s. S. 78) tritt ein schwarzer Überzug über. Das gleiche kann hierbei auch bei etwa vorhandenem Quecksilber eintreten. Bei der Prüfung auf Eisen, daher ebenfalls eine Schwärzung eintreten. Die Gegenwart von Eisen gibt sich beim Erhitzen der Lösung: Blaufärbung, die des Quecksilbers durch Erhitzen einer Probe desselben im

„des unlöslichen Rückstandes“.

oben (s. S. 77) verbleibende, in *Königswasser* unlösliche Rückstand kann, wenn alles in irrehaltigem Wasser entfernt ist, enthalten: *Kohle*, *Kieselsäure* (Silikate), *Chlorsilber*, *Strontium*-, *Bariumsulfat* und evtl. auch *Aluminium*-, *Eisen*- und *Chromoxyd*¹. Er werde

e (Silikate)

unlöslichen Rückstand durch oder nach Aufschluß durch *Ammoniumcarbonat* in der Platinösektion (s. S. 52) nachzuweisen. Im vorkommende Fall eintreten, mit einem *Silikat* gemengt in Gemengungen möglichst nach Abschließen dann den Rückstand als *Silikat* auf (s. S. 79, § 1).
 e als solche beigemengte bestehende Prüfungen a), unberücksichtigt bleiben.

c) *Silber*, *Blei*².

Eine kleine Probe des unlöslichen Rückstandes werde mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ befeuchtet; bei Anwesenheit von Silber oder Blei tritt *Schwärzung* ein, andernfalls sind diese nicht vorhanden; ihre Anwesenheit ist jedoch erst noch direkt durch folgende Reaktionen *weiter festzustellen*³.

Silber (AgCl , AgBr , AgJ): Eine Probe werde mit Kaliumcyanidlösung (1 : 10) digeriert und das Filtrat mit HNO_3 sauer gemacht, weißer oder gelblich-weißer, käsiger Niederschlag. — Der durch Digestion mit Kaliumcyanidlösung vom Silber befreite Rückstand werde zur Prüfung auf *Blei* (PbCl_2 , PbSO_4) mit ammoniakalischer Ammontaratlösung kurz aufgekocht und filtriert. Der Rückstand werde nach d, e, f weiter untersucht; das Filtrat versetze man mit Kaliumdichromatlösung: gelbes *Bleichromat*, löslich in Natronlauge.

Blei wird zum Teil, häufig auch vollständig, bereits in Gruppe A bzw. B gefunden werden.

Aluminium-, *Bariumsulfat*.

von c etwa 5 Min. lang unter Wasser mit *konz.* Natrium-Absetzen die überstehende durch ein kleines Filter, koche 3 mal in der gleichen Weise aus und sammle ihn endlich. *Filtrat* ist nach dem Übermehloridlösung auf Schwefel-Abwesenheit können Ca, Sr dem „unlöslichen Rückstande“ (evtl. im wesentlichen bestehend) werde nach sorgfältiger Säure heiß gelöst und die Lösung nach Gruppe D auf [Ca],

Rückstand *Blei* oder *Quecksilber* Lösung vor der Prüfung mit H_2S davon zu befreien.

f) *Aluminium*-, *Eisen*-, *Chromoxyd*, *Chromeisenstein*.

Durch die Farbe und die Vorproben (s. S. 68) sind Anhaltspunkte für das Vorhandensein dieser Verbindungen gegeben. Zum Nachweis koche man den unlöslichen Rückstand (evtl. Rückstand von c) in einem *Glasgefäß* längere Zeit mit einem Gemisch gleicher Raumteile *konz.* Schwefelsäure und Wasser, verdünne anschließend, und fälle die filtrierte Lösung mit Ammoniak. Den erhaltenen Niederschlag prüfe man nach c I (Tabelle III) auf Fe, Cr und Al.

Chromoxyd und Chromeisenstein lassen sich zumeist nach dieser Methode nicht, Eisenoxyd häufig schwer aufschließen. Daher wird oft ein Aufschluß mit Natriumbisulfat oder Natriumsuperoxyd nötig sein (s. S. 80).

falls auch durch Rösten auf einem Tiegeldeckel von den übrigen Bestandteilen des Rückstandes durch die Brennbarkeit unter Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid.

falls auf Ag und Pb durch Auskochen des unlöslichen Rückstandes mit verdünnter Salzsäure eingegangen sein könnte. Der hierdurch erzielte salzsaure Auszug kann evtl. noch

geht bisweilen auch etwas *Eisen* als basisches Sulfat in den „unlöslichen Rückstand“ In beiden Fällen würde beim Befeuchten des „unlöslichen Rückstandes“ mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ Befeuchten einer kleinen Probe des „unlöslichen Rückstandes“ mit Kaliumferrocyanid-Glühröhrchen: quecksilberhaltiges Sublimat, zu erkennen.

Gruppeneinteilung der

1	2	3	
Der mit Salzsäure schwach angesäuerte Sodauszug			Der m mit AgNO ₃ eine
scheidet aus Jodkaliumlösung Jod aus ¹	entfärbt Jodjodkaliumlösung ² (1 Tropfen $\frac{n}{10}$ Jodlösung)	unlöslich in HNO ₃	lörlö
ClO' Hypochlorite ClO ₃ ' Chlorate BrO ₃ ' Bromate JO ₃ ' Jodate NO ₂ ' Nitrite CrO ₄ ' Chromate MnO ₄ ' Permanganate [Fe(CN) ₆]''' Ferri- cyanide AsO ₄ ''' Arsenate SbO ₄ ''' Antimoniate S ₂ O ₈ '' Persulfate BO ₃ ' Perborate C ₂ O ₆ '' Perkarbonate H ₂ O ₂ Wasserstoff- superoxyd und Peroxyde	S'' Sulfide SO ₃ '' Sulfite S ₂ O ₃ '' Thiosulfate HPO ₃ '' Phosphite H ₂ PO ₂ ' Hypophos- phite AsO ₃ ''' Arsenite SbO ₃ ''' Antimonite	Cl' Chloride, weiß Br' Bromide, gelblich J' Jodide, gelb CN' Cyanide, weiß [Fe(CN) ₆]''' Ferrocyanide, weiß [Fe(CN) ₆]''' Ferricyanide, rotbraun CNS' Rhodanide, weiß ClO' Hypochlorite, weiß	PO ₄ ''' Pho AsO ₃ ''' Ars CrO ₄ '' Chr AsO ₄ ''' Ars S'' Sulfid e S ₂ O ₃ '' Thio SO ₃ '' Sulfat HCO ₂ ' For HPO ₃ '' Ph H ₂ PO ₂ ' Hy schwarz

¹ Sollte infolge Komplexbildung Ferri Eisen oder Kupfer (kenntlich an der Farbe) im S

² Größere Mengen Cyanid oder Ferrocyanid können Jodentfärbung bedingen. — Bei V

³ Silberjodat ist auch in heißer verdünnter Salpetersäure nur mäßig löslich.

⁴ Arsenit fällt nur aus konzentrierten, Tartrat aus nicht zu verdünnten Lösungen; Th

e Säuren (Anionen).

(Tab. VIII.)

4		5		6		7	
mit Salpetersäure neutralisierte Sodauszug gibt							
Niederschlag				mit BaCl ₂ einen Niederschlag			
in HNO ₃ , die Fällung mit AgNO ₃ ist				unlöslich in HCl		löslich in HCl	
gefärbt		ungefärbt					
Sulfate, gelb Selenite, gelb Chromate, rot Selenate, rot Jodate, schwarz Thiosulfate, schwarz Chromate, braun bis schwarz Antimoniate, braun bis schwarz Phosphite, braun bis schwarz Pyrophosphite, braun bis		SO ₃ ^{''} Sulfite S ₂ O ₃ ^{''} Thiosulfate C ₂ O ₄ ^{''} Oxalate BO ₃ ^{'''} Borate C ₄ H ₄ O ₆ ^{''} Tartrate BrO ₃ ['] Bromate JO ₃ ['] Jodate ³ SbO ₃ ^{'''} Antimonite SbO ₄ ^{'''} Antimoniate PO ₃ ['] Metaphosphate P ₂ O ₇ ^{'''} Pyrophosphate H ₂ PO ₂ ['] Hypophosphite		SO ₄ ^{''} Sulfate SiF ₆ ^{''} Silicofluorid, schwer löslich F ['] Fluoride		F ['] Fluoride C ₂ O ₄ ^{''} Oxalate C ₄ H ₄ O ₆ ^{''} Tartrate ⁴ SO ₃ ^{''} Sulfite S ₂ O ₃ ^{''} Thiosulfate ⁴ PO ₄ ^{'''} Phosphate CrO ₄ ^{''} Chromate AsO ₄ ^{'''} Arsenate AsO ₃ ^{'''} Arsenite ⁴ SbO ₄ ^{'''} Antimoniate SbO ₃ ^{'''} Antimonite JO ₃ ['] Jodate ⁴ P ₂ O ₇ ^{'''} Pyrophosphate PO ₃ ['] Metaphosphate HPO ₃ ^{''} Phosphite	

Sodauszug vorhanden sein, so* wird durch diese Metalle ebenfalls Jod abgeschieden.
 Vorhandensein von Zinn kann ebenfalls Jod entfärbt werden (Stannit).

Thiosulfat und Jodat zeigen Verzögerungserscheinungen.