

W. Strecker □
Qualitative Analyse
auf präparativer
Grundlage □ □

Qualitative Analyse

auf präparativer Grundlage.

Qualitative Analyse

auf präparativer Grundlage

Von

Prof. Dr. W. Strecker,
Privatdozenten an der Universität Greifswald

Mit 16 Textfiguren



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

1913.

Copyright 1913 by Springer-Verlag Berlin Heidelberg
Originally published by Julius Springer in 1913
Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1913

ISBN 978-3-662-23131-9 ISBN 978-3-662-25114-0 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-662-25114-0

Vorwort.

Das vorliegende Buch ist als Hilfsbuch beim Unterricht in der qualitativen Analyse gedacht und soll dem Studierenden die Kenntnis der Reaktionen der Elemente vermitteln, die zu ihrem analytischen Nachweis verwendet werden. Gleichzeitig soll aber auch dabei Gelegenheit gegeben werden zum Erwerben technischer Fertigkeiten, sowie zur Übung im zweckmäßigen Zusammenstellen von Apparaten und zur Ausführung von Versuchen, wie sie beim Unterricht in der allgemeinen Chemie vorkommen, so daß das Buch nicht nur für Chemiker und Pharmazeuten verwendbar ist, sondern auch für die Studierenden, die sich dem höheren Schulfach widmen wollen.

Es ist daher versucht worden, nach Möglichkeit Vorlesungsversuche und präparative Arbeiten der Abhandlung der einzelnen Elemente zugrunde zu legen, und an den selbstbereiteten Präparaten sollen die Reaktionen der Stoffe beobachtet werden. Ebenso wurden theoretische Erörterungen möglichst angeschlossen an Versuche, die zu ihrer Erläuterung dienen sollen.

Die Präparate und Versuche, die mit einem Stern bezeichnet sind, können gegebenenfalls weggelassen werden, da sie nur für die reinen Chemiker bestimmt sind.

Von der meist üblichen Anordnung des Stoffes ist insofern abgewichen worden, als eine größere Anzahl von Säuren mit den Alkalimetallen zusammen behandelt wird. Es geschah dies teils in Rücksicht auf die nahe Zusammengehörigkeit einzelner Verbindungen, wie z. B. Salpetersäure und salpetrige Säure oder Schwefelsäure und schweflige Säure, teils um Verbindungen, die häufig wiederkehren, wie Borax und Phosphorsalz schon möglichst früh zu besprechen. Außerdem wird dadurch für die Analysen, die zweckmäßig nach jedem Abschnitt zur Einübung des Trennungsgangs gegeben werden, eine größere Abwechslungsmöglichkeit geboten.

Die Trennungsmethoden für die einzelnen analytischen Gruppen sind in einem zusammenhängenden Analysengang vereinigt. Es finden sich darin zahlreiche Hinweise auf die Identitätsreaktionen, die bei der Besprechung der einzelnen Elemente angegeben sind; im übrigen sind sie möglichst knapp gefaßt, um dem mechanischen Arbeiten nach dem Analysengang allein vorzubeugen.

Indem ich der Hoffnung Raum gebe, daß das Buch eine freundliche Aufnahme finden möge, bitte ich die Herren Fachgenossen, mich auf vorhandene Mängel aufmerksam zu machen oder mir Verbesserungsvorschläge gütigst zukommen zu lassen.

Zu bestem Danke bin ich verpflichtet Herrn stud. Deichsel für seine Mitarbeit bei der Anfertigung der Zeichnungen und Herrn stud. Lettow für seine wertvolle Hilfe beim Lesen der Korrektur.

Greifswald, im Januar 1913.

W. Strecker.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Die wichtigsten Säuren und die Alkalimetalle.	
Chlorwasserstoffsäure	1
Theorie der elektrolytischen Dissoziation	4
Stärke der Säuren	6
Natronlauge	8
Chlornatrium	9
Salpetersäure	10
Oxydation und Reduktion	12
Reaktionen des Kaliumions	14
Stickoxyd	16
Salpetrige Säure	17
Ammoniak	19
Ammoniumsalze	23
Schwefelsäure und die Sulfate	25
Wasserstoff	28
Schwefeldioxyd	29
Reaktionen der schwefligen Säure und der Sulfite	31
Schwefelwasserstoff	32
Thioschwefelsäure und die Thiosulfate	35
Phosphorsäure und die Phosphate	37
Borax und Borsäure	40
Die Erdalkalien.	
Kalzium	42
Kohlendioxyd	43
Strontium	47
Barium	48
Spektralanalyse	52
Magnesium	56
Die Elemente der Schwefelammoniumgruppe.	
Aluminium	59
Chrom	63
Mangan	69
Eisen	75
Kobalt	81
Nickel	86
Zink	89
Die Elemente der Schwefelwasserstoffgruppe.	
Kadmium	94
Kupfer	96
Blei	100
Wismut	104
Quecksilber	106
Arsen	112
Antimon	120
Zinn	125

	Seite
Die Elemente der Salzsäuregruppe.	
Silber	129
Die Halogene.	
Chlor	132
Brom	137
Jod	139
Fluor	143
Kieselfluorwasserstoffsäure	144
Kieselsäure	145
Organische Säuren.	
Essigsäure	147
Oxalsäure	147
Weinsäure	148
Cyanwasserstoffsäure, Blausäure	148
Rhodanwasserstoffsäure	149
Gang der Analyse.	
Vorproben	150
Auflösung und Aufschließung	153
Gruppeneinteilung der Kationen	157
Salzsäuregruppe	159
Schwefelwasserstoffgruppe	160
Schwefelammoniumgruppe	164
Ammonkarbonatgruppe	170
Magnesium und die Alkalien	173
Die Prüfung auf Anionen	175
Tabellen	182

Die wichtigsten Säuren und die Alkalimetalle.

Die Darstellung von Chlorwasserstoff.

60 g konzentrierte Schwefelsäure, die man in einem Becherglase abgewogen hat, werden mit 15 ccm Wasser in der Weise verdünnt, daß man die Säure langsam und unter Umrühren mit einem Glasstabe zu dem Wasser gießt. Während das Gemisch erkaltet, wird der Apparat zur Gasentwicklung, wie aus Fig. 1 ersichtlich, zusammengestellt.

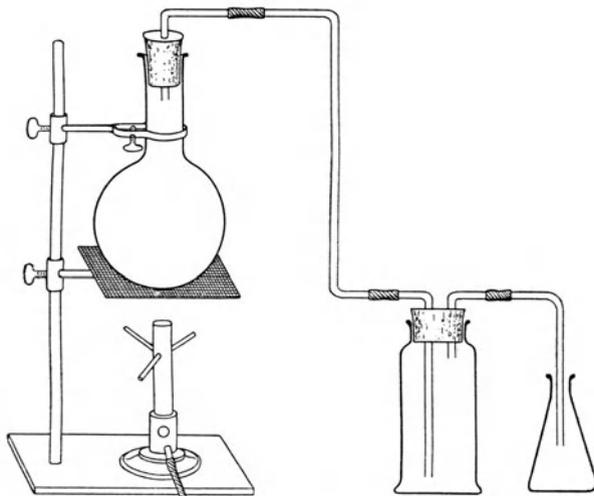


Fig. 1.

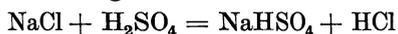
Apparat zur Chlorwasserstoffdarstellung.

Der Kolben (etwa 300 ccm Inhalt) steht auf einem Ring, der von einem Drahtnetz mit Asbestscheibe bedeckt ist. Der Ring muß so weit von der Stativplatte entfernt sein, daß ein Bunsenbrenner mit Schornstein bequem darunter stehen kann. Mittels eines einfach durchbohrten Stopfens trägt der Kolben ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr. Ein zweimal rechtwinklig gebogenes (z-förmig) gebogenes Rohr vermittelt die Verbindung mit einer Waschflasche, die gerade so viel konzentrierte Schwefelsäure enthält, daß ihr Einleitungsrohr eben in die Flüssigkeit eintaucht.

An das Ableitungsrohr der Waschflasche wird ein einmal rechtwinklig gebogenes Rohr angesetzt, durch welches das Gas an seinen Bestimmungsort geleitet werden kann. Die Verbindungen der Glasröhren mit der Waschflasche und untereinander werden durch kurze Schlauchstückchen hergestellt, innerhalb derer Glas an Glas stoßen soll, damit das Gas mit dem Kautschuk, den es angreift, möglichst wenig in Berührung kommt. Bevor man den Apparat in Benutzung nimmt, prüft man ihn auf Dichtigkeit durch Einblasen von Luft durch das mit einem Schlauch versehene Ableitungsrohr an der Waschflasche. Bleibt die Flüssigkeitssäule, die in dem Einleitungsrohr der Waschflasche beim Einblasen in die Höhe getrieben wird, nach dem Abkneifen des Schlauchs stehen, so ist der Apparat dicht.

In den Kolben bringt man 30 g gepulvertes Kochsalz und übergießt es mit der inzwischen erkalteten, verdünnten Schwefelsäure. Nachdem das Ableitungsrohr mit dem Kork eingesetzt und die Verbindung mit der Waschflasche hergestellt ist, wird die Reaktion durch mäßiges Erwärmen mit kleiner Flamme in Gang gebracht.

Im Sinne der Gleichung



entwickelt sich farbloser, an der Luft rauchender, blaues Lackmuspapier rötender Chlorwasserstoff. Man leite das Gas auf den Boden eines trockenen Reagenzrohres und fülle dieses durch Luftverdrängung mit dem Gase an. Das gefüllte Rohr verschließe man mit dem Daumen und tauche es mit der Mündung nach unten in eine mit Wasser gefüllte Schale. Beim Wegnehmen des Daumens steigt das Wasser rasch in das Reagenzrohr hinein.

Chlorwasserstoff löst sich sehr leicht in Wasser. Ein Liter Wasser löst 825 g Chlorwasserstoff bei 0° und 721 g bei 20°. In dieser Eigenschaft ist auch die Bildung von Nebeln bei der Berührung mit der Luft begründet. Das Gas zieht den in der Luft enthaltenen Wasserdampf an und löst sich darin auf. Da die entstehende Lösung von wässriger Salzsäure einen geringeren Dampfdruck hat, so verdichtet sie sich in Form von Nebeln.

Läßt man das Gas gegen einen mit Ammoniaklösung benetzten Glasstab strömen, so entsteht ein dichter weißer Rauch, da sich das aus der Ammoniaklösung entweichende Ammoniak mit dem Chlorwasserstoff zu festem Chlorammonium vereinigt.

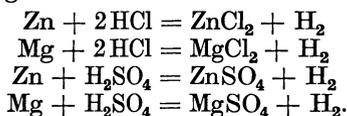
Zur Absorption leite man das Gas auf 100 ccm Wasser, die sich in einem Erlenmeyerkölbchen befinden. Das Gasableitungsrohr soll nicht in das Wasser eintauchen, da dieses sonst in den Apparat zurückzu steigen pflegt. Bei der Absorption des Gases in Wasser entsteht eine wässrige Lösung von Chlorwasserstoff, wie sie im Handel gewöhnlich als Salzsäure bezeichnet wird. Die konzentrierte Salzsäure des Handels ist eine 37%ige Lösung von Chlorwasserstoff im Wasser. Beim Erwärmen entweicht Chlorwasserstoff aus dieser Lösung, und durch Destillation erhält man beim Siedepunkt von 110° eine 20%ige Säure. Dasselbe Produkt wird erhalten durch Destillation einer verdünnten

Chlorwasserstofflösung. Hier geht zunächst hauptsächlich Wasserdampf über, bis bei 110° die 20 %ige Säure destilliert.

Ist die Gasentwicklung träge geworden, nehme man den Apparat auseinander, erwärme den Kolbeninhalt noch kurze Zeit bis zur völligen Austreibung des Chlorwasserstoffs und gieße den Rückstand noch warm zur Kristallisation in eine Porzellanschale.

Mit der dargestellten Salzsäure übergieße man in zwei Reagenzgläsern je ein Stückchen Zink und ein Stückchen Magnesiumband. Der gleiche Versuch werde mit einer Probe verdünnter Schwefelsäure aus der Vorratsflasche des Platzes angestellt.

Bei allen vier Versuchen zeigt sich die gleiche Erscheinung, die Entwicklung eines Gases, das sich als Wasserstoff identifizieren läßt, im Sinne der Gleichungen:

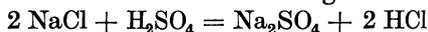


Daneben bilden sich noch andere Reaktionsprodukte, Zinkchlorid und Magnesiumchlorid einerseits und Zinksulfat und Magnesiumsulfat andererseits, die man als Salze bezeichnet. Aus diesen Reaktionen leitet sich eine Definition für die als Säuren und Salze bezeichneten Stoffe ab.

Salze entstehen dadurch, daß in den Säuren Wasserstoffatome ersetzt werden durch Metallatome, unter Entwicklung von Wasserstoff, und Säuren sind Wasserstoffverbindungen, in denen der Wasserstoff ganz oder teilweise ersetzt werden kann durch Metall unter Bildung von Salzen und Entwicklung von Wasserstoff.

Ist in einer Säure nur ein durch Metallatome ersetzbares Wasserstoffatom vorhanden, so wird sie als einbasisch bezeichnet, existieren deren mehrere, so ist sie mehrbasisch. Werden alle vertretbaren Wasserstoffatome einer Säure durch Metall ersetzt, so entsteht ein neutrales Salz, findet nur ein teilweiser Ersatz statt, so werden saure Salze gebildet. Zu letzteren gehört auch das bei der Chlorwasserstoffentwicklung als Nebenprodukt entstandene saure Natriumsulfat.

Eine vollständigere Ausnutzung der Schwefelsäure unter Bildung des neutralen Salzes im Sinne der Gleichung



wird bei der technischen Darstellung der Salzsäure erzielt. Für einen derartigen Reaktionsverlauf sind jedoch wesentlich höhere Temperaturen erforderlich, die bei den oben gegebenen Versuchsbedingungen nicht erreicht werden können.

Reaktionen der Salzsäure und der Chloride.

Unter Reaktionen verstehen wir Erscheinungen, die auftreten, wenn wir uns unbekannte Stoffe zum Zweck ihrer Erkennung mit bestimmten uns bekannten Stoffen, den Reagenzien, zusammenbringen, oder wenn wir sie gewissen physikalischen Einwirkungen, z. B. Änderung der Temperatur unterwerfen.

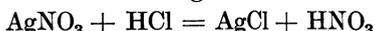
Die Reaktionen können in verschiedener Weise zutagetreten. Es kann eine Änderung des Aggregatzustandes eintreten, die Farbe kann sich verändern,

es kann sich Gas entwickeln, es kann Auflösung eines festen Stoffes erfolgen, es kann sich umgekehrt in einer Lösung ein schwer löslicher Stoff bilden, der sich abscheidet. Gerade der letzte Fall, die Bildung unlöslicher Stoffe, das Ausfallen von Niederschlägen, spielt in der analytischen Chemie eine besonders wichtige Rolle.

Erfolgt eine Reaktion noch in großer Verdünnung oder ist sie noch mit kleinen Mengen ausführbar, so bezeichnet man sie als empfindlich. Tritt sie nur bei einem bestimmten Stoff ein, so ist sie charakteristisch. Oft läßt sich eine an sich nicht eindeutige Reaktion zu einer charakteristischen machen durch Untersuchung des Verhaltens des entstandenen Reaktionsproduktes.

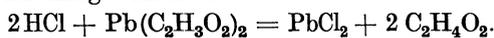
Mit der oben dargestellten Salzsäure bringe man folgende Reagentien zusammen.

Silbernitrat. Zu etwa 1 ccm der verdünnten Säure gebe man eine Probe 2 % ige Silbernitratlösung. Es entsteht nach der Gleichung



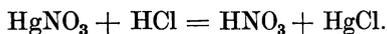
ein weißer Niederschlag von Chlorsilber, der anfangs emulsionsartig in der Flüssigkeit suspendiert bleibt, sich aber beim Schütteln, namentlich unter Erwärmen, käsigt zusammenballt. In Salpetersäure ist er unlöslich, dagegen löst er sich in Ammoniak unter Bildung von Verbindungen von der Formel $\text{AgCl} \cdot 2 \text{NH}_3$ oder $\text{AgCl} \cdot 3 \text{NH}_3$. Durch Salpetersäure wird aus dieser Lösung das Chlorsilber wieder abgeschieden.

Bleiazetat. Beim Zusammenbringen von Salzsäure und Bleiazetatlösung bildet sich, wenn die Lösungen nicht zu verdünnt sind, ein weißer Niederschlag von Bleichlorid.



Der Niederschlag werde auf ein glattes Filter gebracht und eine Probe davon mit so viel Wasser gekocht, als gerade zur Lösung erforderlich ist. Beim Erkalten scheidet sich das Bleichlorid in Form glänzender, weißer Nadelchen wieder ab.

Merkuronitrat. Gibt man zu einer Probe der Salzsäure etwas Merkuronitratlösung, so entsteht ein weißer Niederschlag von Merkurchlorid.



Das Merkurchlorid oder Quecksilberchlorür wird auch mit dem Namen Kalomel bezeichnet. Der Name (*καλόν μέλας* = schönes Schwarz) rührt daher, daß es sich beim Übergießen mit Ammoniak schwarz färbt.

Theorie der elektrolytischen Dissoziation, Ionentheorie.

Je eine Probe von Lösungen von Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Magnesiumchlorid, Bariumchlorid, Eisenchlorid, Quecksilberchlorid, Kaliumchlorat und Chloralhydrat versetze man mit etwas Silbernitratlösung. Bei allen außer den beiden letzten erfolgt eine Fällung von Chlorsilber, die gleiche wie sie auch bei der Salzsäure beobachtet wurde. Das Chlor reagiert also in einer Reihe von Verbindungen mit verschiedenen Elementen in gleicher Weise mit dem Silbernitrat ohne Rücksicht auf den anderen Bestandteil, mit dem es verbunden ist, während es in anderen Verbindungen keine Reaktion mit dem gleichen Reagens zu geben vermag. Eine Erklärung für dieses verschiedene Verhalten gibt die Theorie der elektrolytischen Dissoziation oder die Ionentheorie.

Die meisten anorganischen Stoffe leiten in wässriger Lösung den elektrischen Strom, sie sind Elektrolyte. Die Stromleitung ist verknüpft mit einer Verschiebung von Materie von einem Pol zum andern. Diese Verschiebung erfolgt dadurch, daß die Elektrolyte in wässriger Lösung mehr oder weniger zerfallen oder dissoziieren in elektrisch geladene Teilstücke, Massenteilchen, die den Transport der Elektrizität übernehmen, indem sie mit dem Strom wandern, weshalb man sie Ionen genannt hat. Diese Ionen können entweder aus einem elektrisch geladenen Massenteilchen eines einzelnen Elementes bestehen, oder es können auch mehrere Elemente in einem Ion enthalten sein. Die positiv geladenen Ionen wandern beim Stromdurchgang nach der negativen Elektrode, der Kathode, und heißen daher Kationen; die negativ geladenen Ionen gehen nach der positiven Elektrode, der Anode, weshalb sie Anionen genannt werden. An den Elektroden gleichen sie ihre Ladung gegen die der Elektrode aus und werden elektrisch neutral, worauf sie entweder untereinander oder mit dem Elektrolyten oder mit dem Elektrodenmaterial in Verbindung treten.

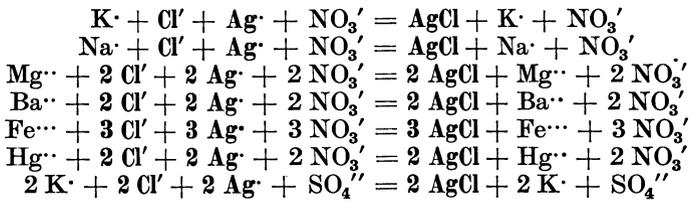
Nach der von Arrhenius begründeten Theorie von der elektrolytischen Dissoziation nimmt man nun an, daß der Zerfall des Elektrolyten nicht nur beim Stromdurchgang erfolgt, sondern daß in jeder wässrigen Lösung eines Elektrolyten schon Ionen in freiem Zustand vorhanden sind. Gestützt wird diese Annahme durch das Verhalten der Elektrolytlösungen bei der Bestimmung des osmotischen Druckes und bei der Bestimmung des Molekulargewichtes durch Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung. Hier verhalten sich nämlich die freien Ionen wie selbständige Moleküle und führen so zu abnormen Werten.

Auf freie Ionen sind fast in allen Fällen die analytischen Reaktionen zurückzuführen, soweit sie in wässriger Lösung verlaufen. Dieses Erkenntnis bedeutet einen großen praktischen Vorteil für die analytische Chemie, da man aus der Kenntnis der Reaktionen der einzelnen Ionen, die Reaktionen der Stoffe, die sich aus ihnen zusammensetzen, ableiten und erklären kann.

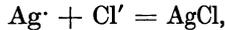
Bei den oben angegebenen Versuchen enthalten die Lösungen der verschiedenen Chloride, wie ein elektrolytischer Versuch beweist, Kalium, Natrium, Barium, Magnesium, Eisen und Quecksilber als Kationen einerseits und Chlor als Anion andererseits. Die Silbernitratlösung enthält Silberionen und Nitrationen. Es kann sich also in allen Fällen aus den Chlorionen und den Silberionen das schwerlösliche Silbernitrat bilden, das ausfällt. Umgekehrt ist es natürlich auch gleichgültig für den Verlauf der Reaktion, wenn an Stelle des Silbernitrats ein anderes wasserlösliches Silbersalz tritt, das die Silberionen liefert.

Eine Gleichung, die alle diese Reaktionen umfaßt, läßt sich aus den Ionengleichungen für die einzelnen Reaktionen leicht ableiten. Bei Ionengleichungen werden die Kationen durch Punkte, die Anionen durch Striche rechts oben bei dem Symbol des betreffenden Elementes bezeichnet. Die Wertigkeit des Elementes kommt durch die Anzahl der Striche oder Punkte zum Ausdruck.

Für die einzelnen Reaktionen ergeben sich also folgende Gleichungen:



Werden in allen diesen Gleichungen die Glieder gestrichen, die sich auf beiden Seiten des Gleichheitszeichens finden, so ergibt sich daraus die vereinfachte Gleichung:



die allgemein die Reaktion zwischen Chloriden und Silbernitrat darstellt und besagt, daß Silberionen ein Reagens auf Chlorionen sind.

Daraus erklärt sich auch das Ausbleiben der Reaktion bei den Lösungen des Kaliumchlorats und des Chloralhydrats. Das Chloralhydrat ist kein Elektrolyt, es gibt daher in wässriger Lösung keine Ionen. Das Kaliumchlorat zerfällt, wie durch einen elektrolytischen Versuch gezeigt werden kann, in Kaliumionen und ClO_3' -Ionen, die Chlorationen, liefert also ebenfalls keine Chlorionen und kann daher auch keine Reaktion mit Silberionen geben.

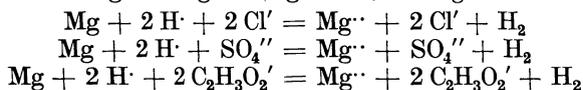
Stärke der Säuren.

Drei gleichlange Stückchen Magnesiumband werden in drei Reagenzgläsern mit je 10 ccm doppelt normaler Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure übergossen. (Die verdünnten Säuren des Arbeitsplatzes sind doppelt normal.) In allen drei Fällen erfolgt eine Wasserstoffentwicklung, die bei der Salzsäure und Schwefelsäure stürmisch, bei der Essigsäure träge verläuft. Ebenso wird das Metall in der Salzsäure und Schwefelsäure rasch, in der Essigsäure langsam gelöst.

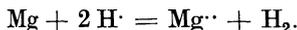
Lösungen von Säuren, die ein Grammäquivalent Wasserstoff, d. h. das Äquivalentgewicht des Wasserstoffs ausgedrückt in Grammen, also 1,008 g Wasserstoff im Liter enthalten, bezeichnet man als einfach normal; enthalten sie zwei oder drei Grammäquivalente Wasserstoff, so sind sie doppelt oder dreifach normal, während Lösungen, die einen Bruchteil eines Grammäquivalentes, etwa ein Zehntel oder ein Hundertstel, enthalten, Zehntelnormal- oder Hundertstelnormallösungen genannt werden. Eine einfache normale Chlorwasserstoffsäure enthält daher ein Grammolekül Chlorwasserstoff, d. h. das Molekulargewicht des Chlorwasserstoffs, ausgedrückt in Grammen, also 36,5 g Chlorwasserstoff gelöst zum Liter. Die zweibasische Schwefelsäure hat zwei Äquivalente Wasserstoff in ihrem Molekül; es ist daher in einer Normalschwefelsäure nur ein halbes Grammolekül, also $\frac{98}{2}$ oder 49 g Schwefelsäure zum Liter gelöst, während die einbasische Essigsäure wieder ein ganzes Grammolekül im Liter der Normallösung enthält. Die Konzentrationen der übrigen Normalitäten ergeben sich daraus von selbst.

Die Säuren sind Elektrolyte. Man kann sie unbeschadet der Richtigkeit der früher gegebenen Definition auch definieren als Stoffe, die in wässriger Lösung zerfallen in Kationen, die stets Wasserstoffionen sind, und in die Anionen des Säurerestes. Dieser Zerfall findet aber nicht restlos statt, sondern nur zu einem bestimmten Bruchteil, der bei den verschiedenen Säuren verschieden groß ist, und den man als den Dissoziationsgrad bezeichnet. Mit zunehmender Verdünnung wächst auch der dissoziierte Teil der Säure, bis schließlich bei unendlicher Verdünnung bei allen Säuren vollkommene Dissoziation erreicht wird. Die Unterschiede im Dissoziationsgrad bei mäßiger Verdünnung äußern sich sowohl bei der Stromleitung als auch in der Verschiedenheit der Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung bei der Einwirkung auf Metall.

Für beide Erscheinungen kommt nur der dissoziierte Anteil der Säure in Betracht. Denn da die Elektrizität durch die freien Ionen transportiert wird, erfolgt die Stromleitung am besten da, wo viel freie Ionen vorhanden sind, also in Lösungen von Säuren, die stark dissoziieren. Ebenso kommt für die Wasserstoffentwicklung nur der in Ionenform vorhandene Wasserstoff in Betracht. Werden die oben ausgeführten Reaktionen in Ionengleichungen dargestellt, so ergibt sich:



oder vereinfacht:



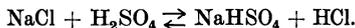
Die Reaktion besteht also in einem Übergang der positiven elektrischen Ladungen von den Wasserstoffionen auf das elektrisch neutrale Metall, das dadurch in Ionenform übergeht. Das Magnesium besitzt nämlich eine größere Elektroaffinität oder ein größeres Bindungsvermögen für elektrische Ladungen als der Wasserstoff. Es vermag daher, den Wasserstoffionen die elektrische Ladung zu entziehen. Die elektrisch neutral gewordenen Massenteilchen des Wasserstoffs vereinigen sich dann zu Molekülen und entweichen gasförmig. Die Wasserstoffentwicklung wird also bei der Säure am lebhaftesten verlaufen, die die meisten Wasserstoffionen liefert, die also am stärksten dissoziiert ist.

An dem Grad der Dissoziation, der durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit ermittelt werden kann, mißt man die Stärke der Säuren. Nach diesen Messungen ist von den hier betrachteten Säuren die stärkste die Salzsäure. Sie zeigt das größte Leitvermögen, ist also sehr weitgehend dissoziiert, was auch aus der lebhaften Wasserstoffentwicklung hervorgeht. Dann folgt die Schwefelsäure und schließlich die nur wenig dissoziierte Essigsäure.

Daß bei der Darstellung des Chlorwasserstoffs die schwächere Schwefelsäure die Salzsäure austreibt, steht damit nicht im Widerspruch, da diese Reaktion auf der geringeren Flüchtigkeit der Schwefelsäure beruht.

Die Reaktion zwischen Kochsalz und Schwefelsäure ist ein umkehrbarer Prozeß. Es kann unter geeigneten Bedingungen auch aus saurem Natriumsulfat und Salzsäure Kochsalz und Schwefelsäure zurückgebildet werden, was man in

der Gleichung dadurch ausgedrückt, daß man an die Stelle des Gleichheitszeichens zwei entgegengesetzt gerichtete Pfeile setzt:



Jede Reaktion verläuft mit einer bestimmten Geschwindigkeit. Diese Geschwindigkeit, d. h. die Stoffmenge, die in der Zeiteinheit umgesetzt wird, ist nach dem Massenwirkungsgesetz proportional den Konzentrationen der reagierenden Stoffe.

Die Geschwindigkeit der Bildung von Chlorwasserstoff und saurem Natriumsulfat ist also in jedem Zeiteilchen proportional den gerade bestehenden Konzentrationen von Kochsalz und Schwefelsäure. Wenn diese Konzentrationen zur Zeit t mit C_1 und C_2 bezeichnet werden, ist sie:

$$C_1 \cdot C_2 \cdot K_1.$$

Werden ferner die Konzentrationen von saurem Natriumsulfat und Chlorwasserstoff zur gleichen Zeit t mit C_3 und C_4 bezeichnet, so ist die Geschwindigkeit der Rückbildung von Kochsalz und Schwefelsäure gleich:

$$C_3 \cdot C_4 \cdot K_2,$$

wobei K_2 ebenso wie K_1 die Geschwindigkeitskonstante bedeutet.

Die Geschwindigkeit der Salzsäurebildung nimmt ab, da bei der Reaktion Schwefelsäure und Kochsalz verschwinden. Die Geschwindigkeit des entgegengesetzten Vorganges wächst mit der steigenden Menge der Reaktionsprodukte. In dem Augenblick, in dem die beiden Geschwindigkeiten gleiche Größe erreicht haben, wo also

$$C_1 \cdot C_2 \cdot K_1 = C_3 \cdot C_4 \cdot K_2$$

ist, kann keine Veränderung mehr eintreten. Es müßte dann ein Gleichgewichtszustand herrschen, und der Prozeß käme zum Stillstand. Durch das Erwärmen wird aber der Chlorwasserstoff infolge seiner Flüchtigkeit aus dem Reaktionsgemisch dauernd entfernt. Es kann daher auch kein Gleichgewichtszustand eintreten, und die Umsetzung geht vollständig zu Ende.

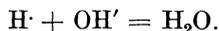
Darstellung von Natronlauge.

In 30 ccm Wasser, die sich in einer kleinen Porzellanschale befinden, gebe man einige erbsengroße, von den Krusten befreite Stückchen metallischen Natriums, im ganzen etwa zwei Gramm, wobei man mit dem Eintragen eines neuen Stückchens immer so lange wartet, bis das vorhergehende gelöst ist. Die entstandene Lösung prüfe man mit Lackmuspapier auf ihre Reaktion. Eine kleine Probe, etwa ein Kubikzentimeter, werde in einer kleinen Porzellanschale eingedampft. Es hinterbleibt ein weißer Rückstand von Natriumhydroxyd. Bei höherer Temperatur schmilzt das Natriumhydroxyd ohne Wasser zu verlieren.

Natrium zersetzt das Wasser unter Bildung von Natriumhydroxyd und Wasserstoff. Natriumhydroxyd ist eine Base, d. h. ein Stoff, der in wässriger Lösung in Hydroxylionen und Metallionen zerfällt. Enthält eine Base nur eine Hydroxylgruppe, die in Ionenform abgespalten werden kann, so wird sie als einsäurig bezeichnet, enthält sie mehrere, so ist sie mehrsäurig, je nach Anzahl der Hydroxylgruppen. Die Stärke der Basen wird ebenso wie bei den Säuren gemessen durch den Dissoziationsgrad, der durch Leitfähigkeitsbestimmungen ermittelt wird. Starke Basen, wie Natronlauge oder Kalilauge, sind auch in mäßig verdünnten Lösungen fast vollständig dissoziiert, schwache Basen, wie das Ammoniumhydroxyd, dagegen nur zu einem geringen Bruchteil.

Durch Säuren werden die Basen neutralisiert unter Bildung von Salzen. Das Wasserstoffion der Säure vereinigt sich dabei mit dem

Hydroxylion der Base zu Wasser, das praktisch so gut wie gar nicht dissoziiert ist. Die anderen Ionen bleiben als Anionen und Kationen des neu entstandenen Salzes, wenn dieses in Wasser löslich ist, zunächst unverändert. Erst wenn das Lösungswasser verdampft wird, gleichen sie ihre Ladungen gegeneinander aus und vereinigen sich zu nicht dissoziiertem Salz, das auskristallisiert. Die Gleichung für die Reaktion, die sich bei der Neutralisation zwischen Basen und Säuren abspielt, ist demnach



Sie ist allgemein gültig für alle Neutralisationsvorgänge zwischen beliebigen Basen und Säuren, und sie erklärt auch die Beobachtung, daß bei der Neutralisation äquivalenter Mengen beliebiger Säuren und Basen in wässriger Lösung stets die gleiche Wärmetönung auftritt.

Darstellung von Chlornatrium.

Zu 20 g der oben bereiteten Natronlauge gebe man von einer im Meßzylinder abgemessenen Menge verdünnter Salzsäure so viel zu, daß ein in die Flüssigkeit geworfenes Stückchen Lackmuspapier eben gerötet wird, und bestimme die verbrauchte Menge.

Ein Grammmolekül Salzsäure neutralisiert nach der Gleichung ein Grammmolekül Natronlauge. Es entsprechen also 36,5 g Chlorwasserstoff je 40 g Natronlauge. Die verdünnte Salzsäure des Platzes ist doppelt normal, enthält also 73 g Chlorwasserstoff im Liter und 0,073 g im Kubikzentimeter. Ein Liter davon entspricht also 80 g Natriumhydroxyd und ein Kubikzentimeter 0,08 g. Multipliziert man also die Anzahl Kubikzentimeter Salzsäure, die zur Neutralisation verbraucht wurden mit 0,08, so erhält man die Anzahl Gramme Natriumhydroxyd, die in den 20 g Lauge enthalten waren, und durch weitere Multiplikation mit 5 den Prozentgehalt.

Nach der Neutralisation dampft man die Lösung in einer Porzellanschale auf einem Asbestdrahtnetz über freier Flamme vorsichtig ein. Sobald die Kristallisation beginnt, rühre man mit einem Glasstab zur Vermeidung des Stoßens und Spritzens und dampfe in dieser Weise vollständig zur Trockne. Mit dem so gewonnenen Kochsalz stelle man folgende Versuche an.

Eine Probe wird in einem Glühröhrchen, einem 6 cm langen, 5 mm weiten Röhrchen aus schwer schmelzbarem Glas, erhitzt. Das Salz verknistert, da in den einzelnen Kristallen mechanisch Wasser eingeschlossen ist, das beim Erhitzen verdampft und die Kristalle zersprengt (Dekrepitationswasser). Bei stärkerem Erhitzen schmilzt das Kochsalz und erstarrt kristallinisch beim Erkalten.

Ein Körnchen des verknisterten Salzes werde an einem Platindraht in die nichtleuchtende Bunsenflamme gebracht. Die Flamme wird intensiv gelb gefärbt, eine Reaktion, die ungeheuer empfindlich ist und schon durch den dreimillionsten Teil eines Milligramms hervorgerufen wird. Sie beruht darauf, daß das Chlornatrium bei der Temperatur der Bunsenflamme verdampft und zerfällt in Chlor und in Natriumdämpfe, die im glühenden Zustande gelbes Licht aussenden.

Platindrähte für derartige Flammenreaktionen schmilzt man in Glasröhren ein. An eine 10 cm lange Glasröhre zieht man am einen Ende eine Spitze. In die Spitze führt man den ungefähr fünf Centimeter langen Platindraht etwa einen halben Zentimeter weit ein und läßt die Spitze im Gebläsefeuer zusammenfallen. Zur Aufbewahrung steckt man die Röhren mit den Drähten, von denen man mehrere vorrätig hält, durch die Bohrungen eines breiten Stopfens, der auf einem weithalsigen Gefäß mit etwa 20 %iger Salzsäure sitzt, so daß die Drähte in die Säure tauchen.

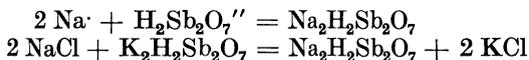
Ein Körnchen Kochsalz löse man auf einem Objektträger in einem Tropfen Wasser und lasse die Lösung verdunsten, was durch mäßiges Erwärmen über einem kleinen, leuchtenden Flämmchen und Blasen unterstützt werden kann. Die Kristalle betrachte man bei mäßiger Vergrößerung unter dem Mikroskop. Das Kochsalz kristallisiert regulär in Würfeln, die sich meist zu treppenartigen Gebilden zusammenlagern.

Eine Probe des Salzes löse man in Wasser und weise mit den bekannten Reaktionen die Chlorionen in der Lösung nach.

Die Reaktionen des Natriumions.

Die Reaktionen des Natriumions sind weit weniger empfindlich und charakteristisch als die des Chlorions. Da die Salze des Natriums fast alle löslich sind, so gibt es nur eine Fällungsreaktion, nämlich mit pyroantimonsaurem Kalium.

Kaliumpyroantimoniat. Bringt man die stets frisch zu bereitende Lösung des Reagenzes mit Natriumsalzlösungen zusammen, so entsteht ein weißer, kristallinischer Niederschlag von Natriumpyroantimoniat.



Die Reaktion ist nicht sehr empfindlich und nur brauchbar bei ganz neutralen oder schwach alkalischen Lösungen, da durch Säure aus dem Reagens weiße, amorphe Antimonsäure gefällt wird.

Platinchlorwasserstoffsäure gibt mit Natriumsalzen Natriumplatinchlorid, $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 + 6 \text{H}_2\text{O}$, orangegelbe, lange prismatische Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Zur Ausführung der Reaktion versetze man auf einem Objektträger einen Tropfen Chlornatriumlösung mit einem Überschuß (3 Tropfen) Platinchlorwasserstoffsäure, dunste das Ganze vorsichtig zur Kristallisation ein und betrachte die Kristalle unter dem Mikroskop. Man vermeide beim Eindunsten ein scharfes Eintrocknen des Rückstandes, da sonst das Salz sein Kristallwasser und damit sowohl seine Kristallstruktur als auch seine Löslichkeit in Alkohol verliert.

Darstellung von Salpetersäure.

Ähnlich wie auf die Chloride wirkt konzentrierte Schwefelsäure auf Nitrate. So setzt sie sich mit Kaliumnitrat um zu saurem Kaliumsulfat und freier Salpetersäure. Reaktionsgleichung?

Zur Darstellung von Salpetersäure (Fig. 2) reinige man zunächst eine tubulierte Retorte gründlich durch Ausspülen mit Wasser, dann trockne man sie durch Einblasen oder Durchsaugen von Luft unter gleichzeitigem Erwärmen. Dann bringe man mit Hilfe eines Trichters 50 g konzentrierte Schwefelsäure in die Retorte und trage in die Säure durch den Tubus 50 g pulverisierten Kalisalpeter in kleinen Portionen ein, wobei man die Retorte durch Eintauchen in kaltes Wasser fortwährend kühlt. Nach beendigtem Eintragen verschließt man den Tubus mit einem Glasstopfen oder mit einem durch Asbestpapier geschützten Kork und läßt das Reaktionsgemisch zur völligen Umsetzung eine bis zwei Stunden stehen. Nach dieser Zeit setzt man die Retorte in einer Eisen- schale auf eine dünne Schicht Sand, umgibt sie bis zur Höhe des Flüssig- keitsspiegels mit rings angeschüttetem Sand und destilliert mit einer kleinen Flamme die gebildete Salpetersäure ab. Den Vorlauf, d. h. die ersten übergehenden Tropfen fängt man ge- sondert auf. Sie sind mit Stickoxyden ver- unreinigt, die ihre Ent- stehung dem Umstande verdanken, daß unver- brauchte konzentrierte Salpeter- säure Wasser entzieht, so daß das Anhydrid N_2O_5 entsteht, das leicht in niedere Oxyde und Sauerstoff zerfällt nach der Gleichung:



Die Hauptmenge wird in einem kleinen Erlen- meyer gesammelt, der in einem Trichter liegt und durch Wasser gekühlt wird. Wenn gegen Ende der Destillation infolge steigender Temperatur die Salpetersäure sich wie oben zersetzt und rötliche Dämpfe von Stickoxyden auftreten, wechselt man die Vorlage abermals und fängt auch den Nachlauf ge- trennt auf. Der Rückstand wird noch heiß aus der Retorte ausgegossen (unter einem Abzug!).

Die Umsetzung der Schwefelsäure mit Salpeter kann durch Steige- rung der Temperatur auch bis zur Bildung von neutralem Sulfat und vollkommener Ausnutzung der Schwefelsäure getrieben werden. Unter diesen Versuchsbedingungen erfolgt aber der bei vorsichtiger und lang- samer Destillation nur geringe Zerfall in viel stärkerem Maße. Es ent- stehen dann reichliche Mengen von Stickstoffoxyden, die sich mit gelber bis rotbrauner Farbe in der unzersetzten Salpetersäure auflösen. Ein solches Stickoxyde enthaltendes Produkt wird als rote, rauchende Salpetersäure bezeichnet.

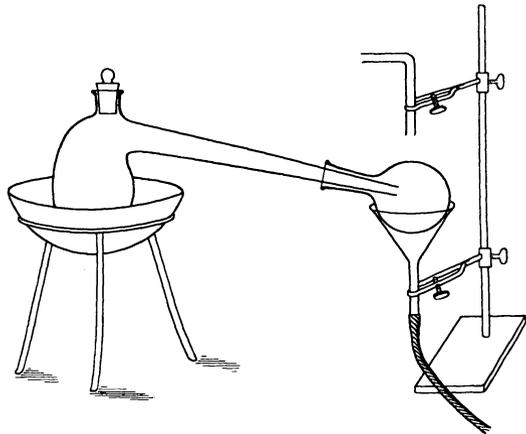


Fig. 2.

Apparat zur Salpetersäuredarstellung.

Reaktionen der Salpetersäure und der Nitrate.

Ein kleines Kriställchen Diphenylamin werde in einem Kubikzentimeter reiner konzentrierter Schwefelsäure gelöst und ein Tropfen stark verdünnter Salpetersäure oder Nitratlösung zugegeben. Es erfolgt intensive Blaufärbung. Die Reaktion ist zwar sehr empfindlich aber nicht charakteristisch, da auch andere Stoffe, die gleich der Salpetersäure oxydierend wirken, sie hervorrufen.

Eine Probe Indigolösung werde mit verdünnter Salpetersäure erwärmt. Es tritt Entfärbung ein. Auch diese Reaktion ist nicht charakteristisch, da auch sie durch andere Oxydationsmittel bewirkt werden kann.

Nitrate werden ferner erkannt durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure. Dabei entwickeln sich rotbraune Dämpfe, weil die in Freiheit gesetzte Salpetersäure bei der raschen Erhitzung unter Bildung von Stickoxyden zerfällt, eine Reaktion, die bei den analytischen Vorproben verwendet wird.

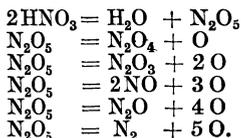
Zu einer kaltgesättigten Lösung von Eisenvitriol gebe man zwei Tropfen Salpetersäure oder Salpeterlösung. Dann gieße man vorsichtig konzentrierte Schwefelsäure in das schräg gehaltene Reagenzrohr, so daß die Säure an der Wand herabfließt und sich unter die Flüssigkeit schichtet. An der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten bildet sich eine braune bis amethystfarbene Zone, je nachdem größere oder kleinere Mengen Nitrat vorhanden sind. Die Reaktion beruht auf einer Oxydation des Eisenvitriols und einer Reduktion der Salpetersäure zu Stickoxyd, das sich im überschüssigen Eisenvitriol unter Bildung einer braungefärbten Verbindung auflöst.

Oxydation und Reduktion.

Eine Oxydation besteht in einer Zuführung von Sauerstoff oder in einer Wegnahme von Wasserstoff bei Verbindungen und Elementen, Reduktion in einer Zuführung von Wasserstoff oder Entziehung von Sauerstoff.

Oxydationsmittel sind also Stoffe, die Sauerstoff abgeben oder Wasserstoff aufnehmen können, Reduktionsmittel dagegen geben Wasserstoff ab und nehmen Sauerstoff auf. An die Stelle des Sauerstoffs können auch andere negative Elemente oder Atomgruppen treten, und an Stelle des Wasserstoffs kann ein anderes positives Element oder eine positive Atomgruppe aufgenommen werden. Gewöhnlich erhöht bei Oxydationsreaktionen ein Element der oxydierten Verbindung seine Wertigkeit oder die Zahl seiner positiv elektrischen Ladungen, während bei Reduktionen die Zahl der negativen Ladungen eines Elementes der Verbindung erhöht wird. Der Prozeß der Oxydation ist also im weiteren Sinne zu definieren als eine Vermehrung der Zahl der positiven Ladungen, oder was dasselbe ist, eine Verminderung der Zahl der negativen Ladungen, der Reduktionsprozeß dagegen ist eine Vermehrung der Zahl der negativen, oder was dasselbe bedeutet, eine Verminderung der Zahl der positiven elektrischen Ladungen. Oxydationsmittel müssen also positive Ladungen abgeben oder negative aufnehmen können, Reduktionsmittel aber müssen negative Ladungen abgeben oder positive aufnehmen können.

Die Salpetersäure gibt, indem sie gleichzeitig Wasser abspaltet und Anhydrid bildet, bei Oxydationen ihren Sauerstoff ganz oder teilweise ab im Sinne folgender Gleichungen:

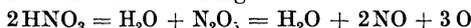


Die Menge des Sauerstoffs, der bei einer Oxydationsreaktion abgegeben wird, ist abhängig von der Konzentration der Säure, von der Temperatur und von der Natur des zu oxydierenden Stoffes.

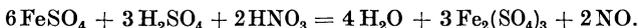
Der Eisenvitriol ist Eisenoxydulsulfat oder Ferrosulfat, FeSO_4 . Er ist ein Salz des zweiwertigen Eisens und leitet sich von der Oxydationsstufe FeO ab. Bei der Oxydation geht er in Eisenoxydsulfat, Ferrisulfat, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, über, das sich vom dreiwertigen Eisen ableitet..



Der für diese Reaktion erforderliche Sauerstoff wird von der Salpetersäure geliefert, die hier im Sinne der Gleichung:



zerfällt. Durch Addition der beiden Teilgleichungen erhält man die Gesamtgleichung für die Reaktion:



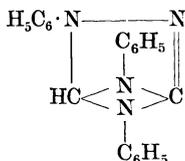
Das freiwerdende Stickoxyd reagiert dann mit dem überschüssigen Eisenvitriol unter Bildung einer Verbindung von der Formel $\text{Fe} \begin{matrix} \text{SO}_3 \\ \diagdown \\ \text{O} \end{matrix} \text{NO}$, die braun gefärbt ist und das wenig beständige Eisenoxydulsalz der Nitrosisulfosäure darstellt.

Nitronlösung. Eine Fällungsreaktion mit Salpetersäure und Nitraten gibt eine organische Base, die unter der Bezeichnung „Nitron“ im Handel ist.¹⁾ Eine Lösung dieses Produktes in der zehnfachen Menge 5%iger Essigsäure gibt mit Lösungen, die Nitrationen enthalten, auch bei starker Verdünnung einen weißen kristallinischen Niederschlag, besonders bei Kühlung mit Eiswasser, da das entstehende Nitrat der Base in der Kälte sehr schwer löslich ist.

Die Reaktion wird gestört durch Anwesenheit von salpetriger Säure, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, Chromsäure, Chlorsäure, Überchlorsäure, Oxalsäure, Ferri- und Ferrocyanwasserstoffsäure, die ähnliche Niederschläge geben.

Trockene Reaktion. Auf einem Stück Holzkohle wird mit dem Messer oder mit einem Schlüsselbart eine kleine Grube hergestellt und diese mit etwas Kalisalpeter beschickt. Erhitzt man die Probe von oben her mit einem Bunsenbrenner, so erfolgt eine lebhaftere Verbrennung unter Gasentwicklung und Funkensprühen, da die Kohle

¹⁾ Nitron ist Diphenyl-endanilo-dihydrotriazol. Es entspricht der Formel



auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, da zu ihrem Verständnis Kenntnisse in der organischen Chemie erforderlich sind.

auf Kosten des Sauerstoffs des Salpeters zu Kohlendioxyd verbrennt, wobei gleichzeitig der Stickstoff des Salpeters in Freiheit gesetzt wird.



Reaktionen des Kaliumions.

Überchlorsäure, HClO_4 , gibt mit Kaliumsalzen einen weißen, kristallinischen Niederschlag, der in der Kälte sowohl in Wasser als auch in verdünnten Säuren schwer löslich ist. Reaktionsgleichung.

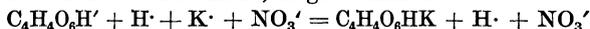
Weinsäure gibt mit nicht zu verdünnten Kaliumsalzlösungen einen weißen kristallinischen Niederschlag, der aber erst eintritt, wenn man die Lösung heftig schüttelt oder innerhalb der Flüssigkeit die Wandung des Reagenzglases mit einem Glasstab reibt.

Weinsäure ist eine organische Säure von der Formel
 $\text{COOH—CHOH—CHOH—COOH}$.

Sie ist, da bei der Salzbildung nur die beiden Wasserstoffatome der Karboxylgruppe (COOH) durch Metall ersetzbar sind, zweibasisch. Das saure Kaliumsalz ist schwer löslich; es ist der sogenannte Weinstein, der sich nach folgender Gleichung bildet:



In einer Ionengleichung würde sich die Reaktion, da die Weinsäure als zweibasische Säure stufenweise dissoziiert, folgendermaßen darstellen:



oder



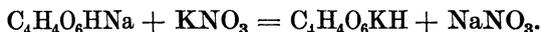
Mit dem Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium werden, nachdem er in mehrere Reagenzgläser verteilt wurde, folgende Reaktionen angestellt:

1. Der Niederschlag wird mit Wasser gekocht. Es erfolgt Auflösung und beim Abkühlen kristallisiert der Niederschlag wieder aus.

2. Der Niederschlag werde mit überschüssiger verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure versetzt; es erfolgt Lösung des Niederschlags unter Rückbildung von freier Weinsäure.

3. Der Niederschlag werde mit überschüssiger Natronlauge oder Kalilauge versetzt. Er löst sich, da neutrale lösliche Salze der Weinsäure entstehen und zwar bei der Natronlauge ein gemischtes Salz, das Kaliumnatriumtartrat, das auch den Namen Seignettesalz führt, bei der Kalilauge das neutrale Kaliumtartrat.

Da bei der Fällung der Kaliumsalze mit Weinsäure nach der Gleichung freie Säure entsteht, die freie Säure aber lösend auf den Weinstein wirkt, so kann diese Reaktion nur unvollständig und zwar nur bis zur Erreichung eines Gleichgewichtszustandes verlaufen, wie aus dem früher erörterten Massenwirkungsgesetz folgt. Soll eine möglichst vollständige Fällung erzielt werden, so verwendet man an Stelle der freien Weinsäure besser das saure weinsaure Natrium $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{HNa}$, da dann an Stelle der freien Säure ein Salz entsteht:



Darstellung einer Lösung von saurem weinsaurem Natrium. Zu 10 cem Weinsäurelösung gebe man unter mäßigem Erwärmen langsam Sodalösung bis zur Neutralisation. Das Ende der Neutralisation

erkennt man an der Farbenänderung eines Stückchens Lackmuspapier, das in die Lösung hineingeworfen wird. Die Lösung enthält jetzt neutrales Natriumtartrat. Reaktionsgleichung? Zu dieser Lösung wird nun das gleiche Quantum Weinsäure gegeben, wie neutralisiert wurde, also 10 ccm. Aus einem Molekül freier Säure und einem Molekül des neutralen Salzes entstehen dann zwei Moleküle sauren Salzes. Reaktionsgleichung?

Man führe mit dem so bereiteten Reagens und einer Kaliumsalzlösung die Reaktion nochmals aus. Der Niederschlag ist reichlicher als bei Verwendung der freien Weinsäure.

Die Abscheidung der Weinsteinfällung erfolgt meist nicht sofort, sondern erst nach Reiben der Reagenzglaswand mit einem Glasstab, da der Weinstein stark dazu neigt, übersättigte Lösungen zu bilden. Man unterscheidet drei Arten von Lösungen: gesättigte, untersättigte und übersättigte. In der gesättigten Lösung ist der gelöste Stoff im Gleichgewicht mit der Lösung, d. h. die Lösung nimmt bei gleichbleibender Temperatur nichts mehr von dem Stoff auf, und es scheidet sich auch nichts aus ihr aus. Untersättigte und übersättigte Lösungen streben in Berührung mit dem gelösten Stoff nach demselben Zustand hin. Die untersättigte Lösung nimmt so lange davon auf, bis sie gesättigt ist, und aus der übersättigten scheidet sich so viel davon ab, daß eine gesättigte Lösung entsteht. Eine übersättigte Lösung, wie sie bei der Reaktion zwischen Tartrationen und Kaliumionen entsteht, kann daher, ebensogut wie durch Reiben mit dem Glasstab, wodurch der metastabile Übersättigungszustand mechanisch gestört wird, auch durch Einbringen eines Weinsteinkriställchens, durch „Impfen“, zur Kristallisation gebracht werden.

Platinchlorwasserstoffsäure, H_2PtCl_6 , gibt mit Kaliumsalzen einen gelben, kristallinen Niederschlag von Kaliumplatinchlorid K_2PtCl_6 , der in der Kälte in Wasser und verdünnten Säuren schwer löslich ist, in der Hitze aber leicht in Lösung geht. In Alkohol ist der Niederschlag ganz unlöslich.

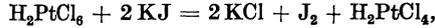
Auf einem Uhrglas bringt man einen Tropfen Kaliumsalzlösung mit einer 10%igen Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure zusammen. Den gelben Niederschlag erwärme man über einem kleinen Flämmchen, eventuell unter Zugabe von etwas Wasser bis zur Lösung. Beim Erkalten kristallisiert der Niederschlag wieder aus. Einen Tropfen der Flüssigkeit mit darin suspendiertem Niederschlag bringe man auf einem Objektträger unter das Mikroskop und beobachte die gelben, oktaedrischen Kristalle. Die Reaktion ist wertvoll zum Nachweis von Kalium neben Natrium und zur Trennung der beiden Elemente.

In einem kurzen Reagenzglas fälle man eine Probe Kaliumsalzlösung mit Platinchlorwasserstoffsäure und spüle den Niederschlag mit wenig Wasser auf ein kleines glattes Filter. Auf dem Filter wird der Niederschlag in einigen Tropfen heißen Wassers gelöst und die Lösung direkt in einem kleinen Tiegel aufgefangen, in dem sie vorsichtig auf dem Wasserbad eingedunstet wird. Nach völligem Trocknen wird der Rückstand mäßig geglüht und nach dem Erkalten mit etwas Wasser ausgelaugt. Die wässrige Lösung enthält Chlorkalium, dessen Ionen man mit Silbernitrat und Platinchlorwasserstoffsäure nachweisen kann. Der Rückstand ist metallisches Platin. Kaliumplatinchlorid zerfällt also beim Glühen nach der Gleichung:



Gegenwart von Jodwasserstoffsäure stört die Reaktion mit Platinchlorwasser-

stoffsäure, da sie die Platinchlorwasserstoffsäure zur Platinchlorwasserstoffsäure reduziert,



deren Kaliumsalz leicht löslich ist.

Kobaltihexanitrowasserstoffsäures Natrium oder Natriumhexanitrokobaltiat $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$. **Bereitung des Reagens:** 5 g Kobaltonitrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$), gelöst in 15 ccm Wasser und 10 g reines Natriumnitrit, ebenfalls in 15 ccm Wasser gelöst, werden zusammengegeben und zu dem Gemisch 3 g Eisessig tropfenweise hinzugesetzt, worauf das Ganze eine halbe Stunde stehen gelassen wird. Falls sich durch eine Verunreinigung des Natriumnitrits durch Kaliumsalz ein Niederschlag gebildet hat, filtriert man und benutzt die klare, tief rotbraun gefärbte Lösung als Reagens. Selbst mit stark verdünnten Kaliumsalzlösungen gibt das Reagens einen intensiv gelben Niederschlag von Kobaltkaliumnitrit, $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$. **Reaktionsgleichung?** Der Niederschlag ist unlöslich in verdünnter Essigsäure und sehr schwerlöslich in verdünnter Salzsäure. Durch Kochen mit Natronlauge wird er zerlegt, und es entsteht schwarzes Kobaltihydroxyd, $\text{Co}(\text{OH})_3$.

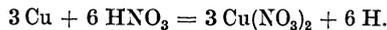
Kobaltnatriumnitrit und Platinchlorwasserstoffsäure sind sogenannte Komplexverbindungen. Sie dissoziieren in der Lösung in Wasserstoffionen und Natriumionen einerseits und in die komplexen Ionen $\text{Co}(\text{NO}_2)_6'''$ und $(\text{PtCl}_6)''$ andererseits, wie sich beim Stromdurchgang zeigen läßt. Sie geben weder die Reaktionen des Platins noch des Kobalts, solange der Komplex nicht zerstört wird. Sie unterscheiden sich dadurch von den Doppelsalzen, zu denen man sie früher rechnete, bei welchen jeder einzelne Bestandteil in Ionenform nachweisbar ist. Allerdings ist der Unterschied nicht in allen Fällen vollkommen scharf, da auch manche Komplexionen Neigung zeigen, in Einzelionen weiter zu dissoziieren, so daß man zwischen stark komplexen und schwach komplexen Ionen unterscheidet, je nachdem ein Zerfall in Einzelionen leichter oder schwerer erfolgt.

Flammenfärbung. Kaliumsalze färben die Flamme des Bunsenbrenners violettrot. Bei Verwendung von Kalisalpeter oder chlor-saurem Kalium wird die Flamme etwas blautichiger gefärbt, weil der aus dem Salz freiwerdende Sauerstoff die Temperatur der Flamme erhöht, wodurch etwas mehr blaues Licht hervorgerufen wird. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Natriumsalz wird die Violett-färbung verdeckt. Betrachtet man aber die Flamme durch ein Kobaltglas von genügender Stärke, oder durch ein Indigoprisma, so werden die gelben Strahlen absorbiert, und die rotviolette Färbung wird wieder sichtbar. Die Reaktion ist natürlich nur dann verwendbar zum Nachweis des Kaliums neben Natrium, wenn keine anderen Elemente, die der Flamme rote oder violette Färbung erteilen, zugegen sind.

Reduktionsprodukte der Salpetersäure.

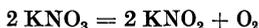
Darstellung von Stickoxyd aus Salpetersäure und Kupfer.

Die Reaktion zwischen Salpetersäure und Kupfer läßt sich in folgende Phasengleichungen zerlegen:



3—4 g Kaliumnitrat erhitzt man in einem trockenen Reagenzglas. Das Salz schmilzt und aus der Schmelze entweicht Sauerstoff, der mit einem glimmenden Span nachweisbar ist. Wenn die Gasentwicklung einige Zeit gedauert hat, läßt man das Reagenzrohr erkalten, zerschlägt es und löst die erkaltete Schmelze in Wasser. Bringt man zu dieser Lösung angesäuerte Jodkaliumlösung, so erfolgt sofort Jodausscheidung.

Das Nitrat hat Sauerstoff abgegeben und ist in Nitrit, ein Salz der salpetrigen Säure übergegangen



Die freie salpetrige Säure ist sehr wenig beständig. Sucht man sie aus ihren Salzen in Freiheit zu setzen, so zerfällt sie unter Bildung brauner Gase:



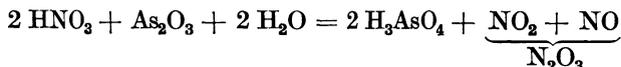
In verdünnten wässrigen Lösungen ist sie vorübergehend haltbar, doch bei längerem Stehen tritt auch hier Zersetzung ein:



Das Anhydrid der salpetrigen Säure, N_2O_3 , ist ebenfalls nur wenig beständig und zerfällt leicht in ein Molekül Stickstoffdioxid und ein Molekül Stickoxyd. Man kann es erhalten durch Abkühlung eines molekularen Gemenges dieser beiden Gase unter -21° . Bei dieser Temperatur verbinden sich die beiden Gase zu N_2O_3 , das sich zu einer blauen Flüssigkeit verdichtet. Wenig oberhalb dieser Temperatur beginnt wieder der Zerfall.

Darstellung von Salpetrigsäureanhydrid.

Zur Darstellung des Salpetrigsäureanhydrids erhitzt man Arsenigsäureanhydrid mit etwa 52%iger Salpetersäure. Nach der Gleichung



wird das Arsenigsäureanhydrid zu Arsensäure oxydiert und die Salpetersäure wird reduziert. Die braunen Gase werden in einer Kältemischung verdichtet.

In dem bei der Stickoxydentwicklung benutzten Apparat werden 40 g Arsenitrioxyd in kleinen Stücken mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,33 (oder 52% HNO_3) übergossen. Die Waschflasche bleibt leer. Sie hat den Zweck, mitgerissene Salpetersäure und destillierendes Wasser zurückzuhalten. An die Waschflasche schließt sich ein Peligotrohr an, das durch eine Eis-Vielsalzkältemischung gekühlt wird. Der Kolben wird nun mit einer kleinen Flamme mäßig erwärmt. Es entwickelt sich intensiv braungefärbtes Gas, das durch die Kältemischung zu einer blauen Flüssigkeit kondensiert wird, die sich in dem Peligotrohr sammelt. Beim Schütteln mit Eiswasser löst sich die blaue Flüssigkeit darin auf. Es entsteht eine blaugefärbte wässrige Lösung von salpetriger Säure.

Dieselbe Lösung von salpetriger Säure entsteht auch, wenn die braunen Gase direkt in Eiswasser eingeleitet werden.

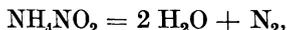
Man prüfe die frisch dargestellte salpetrige Säure auf ihr Verhalten gegen die bei der Salpetersäure angeführten Reagentien. Es erfolgen die gleichen Reaktionen, zum Teil sogar noch leichter als bei der Salpetersäure.

Zur Unterscheidung der salpetrigen Säure und der Nitrite von der Salpetersäure und den Nitraten läßt sich das Verhalten gegen essigsaure Jodkaliumlösung verwenden, aus denen die salpetrige Säure Jod frei macht, während die Salpetersäure dies nicht vermag.

Zum Nachweis der Salpetersäure neben der salpetrigen Säure muß letztere zuerst zerstört werden. Es geschieht das durch längeres Kochen mit überschüssigem Chlorammonium. Die Nitrite — die freie Säure kommt praktisch so gut wie nicht in Betracht — setzen sich mit dem Chlorammonium zu Ammoniumnitrit um



Das Ammoniumnitrit zerfällt

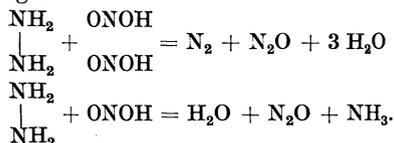


während Ammoniumnitrat beim Kochen in wässriger Lösung beständig ist.

0,5 g Natriumnitrat und 0,5 g reines nitratfreies Natriumnitrit werden in zwei Erlenmeyerkolben in etwa 10 ccm Wasser gelöst und je 3 g Chlorammonium, gelöst in Wasser, zugegeben. Auf die Kolben werden etwa meterlange, nicht zu enge Glasröhren als Luftkühler aufgesetzt und dann die Lösungen auf Asbestdrahtnetzen gekocht. Zur Vermeidung des unruhigen Siedens kommen in die Kolben einige kleine Tonscherben als Siedesteinchen. Von Zeit zu Zeit entnimmt man den beiden Kolben Proben und prüft mit der Jodkaliumreaktion auf Nitrit und mit Ferrosulfat auf Nitrat. Die Nitritreaktion wird nach einiger Zeit verschwinden, die Nitratreaktion bleibt bestehen.

Zu beachten ist bei Ausführung der Reaktion, daß die Nitritlösung nicht zu konzentriert ist, da beim Kochen konzentrierter (etwa 50%iger) Nitritlösung Nitrat gebildet werden kann.

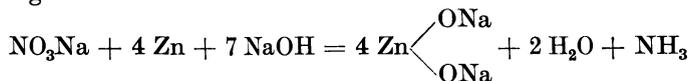
Nach K. Sen und B. Dey¹⁾ setzen sich Nitrite mit Hydrazinsulfat um im Sinne der Gleichungen:



Da die Nitratsäure nicht in ähnlicher Weise reagiert, so kann die Trennung von Nitrit und Nitrat auch durch Kochen der Salze mit Hydrazinsulfat ausgeführt werden. Die Säure, die die salpetrige Säure aus dem Nitrit freimacht, wird von dem Hydrazinsulfat geliefert. Die Reaktion verläuft so schnell, daß Bildung von Nitrat dabei nicht zu befürchten ist.

Ammoniak und Ammoniumsalze.

Durch energische erschöpfende Reduktion der salpetersauren Salze in alkalischer Lösung mit naszierendem Wasserstoff entsteht nach der Gleichung



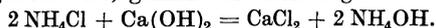
¹⁾ Zeitschrift für anorganische Chemie 74, 52.

das Ammoniak, NH_3 , eine gasförmige Verbindung von charakteristischem Geruch, die Lackmuspapier bläut und mit Chlorwasserstoff Salmiaknebel bildet.

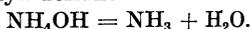
Ein Kubikzentimeter Salpeterlösung wird mit einer Messerspitze Zinkstaub versetzt. Dann wird 30%ige Natronlauge zugegeben und mäßig erwärmt. Man beobachtet Geruch und Reaktion des entstehenden Gases und lasse es gegen einen mit konzentrierter Salzsäure befeuchteten Glasstab strömen.

Darstellung von Ammoniak.

Bequemer ist die Darstellung des Ammoniaks aus den Ammoniumsalzen. Diese leiten sich ab von dem hypothetischen Ammoniumhydroxyd NH_4OH , das durch stärkere Basen, wie Kali- oder Natronlauge oder Kalziumhydroxyd aus ihnen in Freiheit gesetzt wird, gemäß der Gleichung:



Das Ammoniumhydroxyd zerfällt dann weiter:



Zur Darstellung von Ammoniakgas versieht man einen Kolben, der auf einem Stativ steht und in einem Sandbad oder einer Asbest-

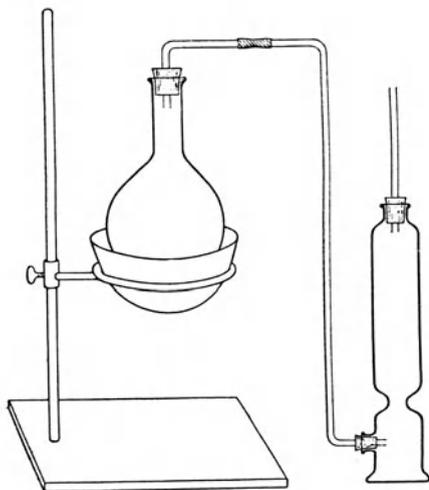


Fig. 3.

Darstellung von Ammoniak.

schale erwärmt werden kann, mit einem durchbohrten Stopfen, der ein rechtwinklig gebogenes Gasableitungsrohr trägt. Ein Z-förmig gebogenes Rohr führt das Gas zu einem mit Natronkalk besetzten Trockenturm, aus dem es dann an seinen Bestimmungsort geleitet wird (Figur 3). Der Natronkalk dient als Trockenmittel für das Gas. Schwefelsäure oder Chlorkalzium sind nicht verwendbar, da erstere mit dem Ammoniak Ammoniumsulfat gibt, letzteres eine Verbindung von der Formel $\text{CaCl}_2 + 8 \text{NH}_3$ bildet.

In den Kolben gibt man 30 g gepulvertes Chlorammonium, dazu 50 g gelöschten Kalk, und mischt durch Umschütteln. Das Gemisch wird mit 30 ccm Wasser übergossen und abermals durchgeschüttelt.

Danach setzt man den Kork mit dem Gasleitungsrohr auf und unterstützt die Entwicklung durch gelindes Erwärmen.

Mit dem Gase wird eine Halbliterflasche durch Luftverdrängung gefüllt. Die Flasche wird zu diesem Zweck mit dem Hals nach unten an einem Stativ eingespannt und das Ammoniak, das leichter ist als Luft, von unten her eingeleitet. Ist die Flasche gefüllt, was man am Erlöschen eines glimmenden Spans an der Flaschenmündung erkennt, verschließt man sie mit einem durchbohrten Kork, der eine an beiden

Enden zur Spitze ausgezogene Glasröhre hält. Die Spitze, die in die Flasche kommt, ist offen, die außen befindliche geschlossen. Die Flasche wird dann wieder mit dem Hals nach unten über einem geräumigen Gefäß mit Wasser so angebracht, daß die geschlossene Spitze tief in das Wasser eintaucht. Bricht man nun die Spitze unter Wasser ab, so steigt in Wasser löst, in die Flasche und bildet einen Springbrunnen (Figur 4).

Den Rest des Gases leite man zur Absorption auf Wasser, von dem es begierig aufgenommen wird. 1 Volum Wasser löst etwa 1100 Volumina Ammoniakgas bei 0°. Die Lösung ist das Ammoniakwasser, das auch als „Salmiakgeist“ bezeichnet wird.

In der wässerigen Lösung ist das Ammoniak größtenteils als NH_3 enthalten, ein kleinerer Teil geht über in NH_4OH nach der Gleichung



Das NH_4OH zerfällt leicht wieder in Ammoniak und Wasser, denn durch Kochen wird alles Ammoniak wieder aus der Lösung ausgetrieben. Es läßt sich daher auch rasch und bequem ein kontinuierlicher Strom von Ammoniakgas durch Erwärmen der im Handel befindlichen konzentrierten Ammoniaklösungen erhalten.

Das Ammoniumhydroxyd ist die Hydroxylverbindung eines hypothetischen Radikals NH_4- , das in seinem chemischen Verhalten den Alkalimetallen völlig analog ist. Daher ist das Ammoniumhydroxyd, das sich in Lösung befindet, teilweise dissoziiert in Ammoniumionen und Hydroxylionen. Werden diese Ionen durch irgend welche Reaktionen verbraucht, so wird von dem als NH_3 gelösten Anteil neues Ammoniumhydroxyd nachgebildet, das dann wieder in Ionen zerfällt. Die Dissoziation des Ammoniumhydroxyds ist jedoch sehr viel geringer, als die der anderen Alkalihydroxyde. Es ist daher auch eine viel schwächere Base als diese.

Die basischen Eigenschaften des Ammoniumhydroxyds und der schwachen Basen überhaupt können noch herabgesetzt werden durch Einbringen eines Salzes der betreffenden Base in die Lösung, wie aus dem Massenwirkungsgesetz hervorgeht.

Nach dem Massenwirkungsgesetz herrscht Gleichgewicht bei einer Reaktion, wenn die Konzentrationen der reagierenden Stoffe gewisse Werte erreicht haben, die durch eine einfache Gleichung geregelt sind. Angenommen, es reagieren je ein Molekül der Stoffe A und B unter Bildung des Stoffes C im Sinne der Gleichung



und die Konzentration der beteiligten Stoffe sei a, b und c, so herrscht Gleichgewicht, wenn folgende Beziehung besteht:

$$\frac{a \cdot b}{c} = K.$$

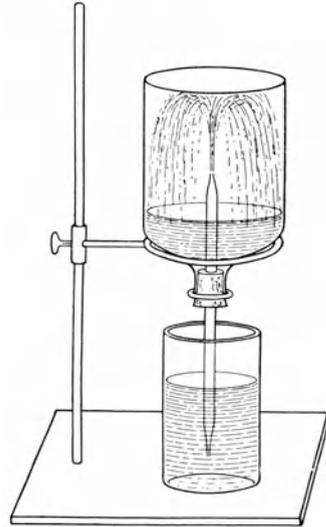
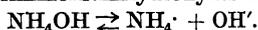


Fig. 4.

Löslichkeit von Ammoniak
in Wasser.

Es kommt also das Produkt aus den Konzentrationen der wirkenden Stoffe der einen Seite in den Zähler, das Produkt der Konzentrationen der Stoffe der anderen Seite der Gleichung in den Nenner. Die Anzahl der Moleküle, mit der ein Stoff an der Reaktion beteiligt ist, erscheint als Exponent, fällt also in diesem Falle, da sie gleich 1 ist, fort. Die Größe K ist die Gleichgewichtskonstante, die unabhängig ist von den absoluten Werten der Konzentrationen, aber abhängig von der Temperatur.

Die Ionenspaltung des Ammoniumhydroxydes erfolgt im Sinne der Gleichung



Unter der Annahme, daß sich die Ionen eines dissoziierenden Stoffes verhalten wie selbständige Moleküle, muß in einer Ammoniaklösung nach dem Massenwirkungsgesetz Gleichgewicht zwischen dem dissoziierten und dem nicht dissoziierten Anteil bestehen. Es ist dann das Produkt aus den Konzentrationen der Ionen dividiert durch die Konzentration des nicht gespaltenen Anteils gleich einer von der Temperatur abhängigen Gleichgewichtskonstante, die in diesem Falle Dissoziationskonstante heißt. Wird nun die Konzentration der Ammoniumionen mit $C_{\text{NH}_4'}$, die der Hydroxyionen mit $C_{\text{OH}'}$, die des nicht gespaltenen Ammoniumhydroxydes mit $C_{\text{NH}_4\text{OH}}$ und die Gleichgewichtskonstante mit K bezeichnet, so ist:

$$\frac{C_{\text{NH}_4'} \cdot C_{\text{OH}'}}{C_{\text{NH}_4\text{OH}}} = K.$$

Durch Zusatz eines Ammonsalzes werden Ammoniumionen in die Lösung gebracht, die die Konzentration der Ammoniumionen im Zähler vermehren und damit das Gleichgewicht stören. Zur Wiederherstellung des Gleichgewichtes treten nun Hydroxyionen mit den hinzugekommenen Ammoniumionen zusammen, wodurch die Konzentration des nicht gespaltenen Ammoniaks im Nenner wächst, bis der Wert der Gleichgewichtskonstante wieder erreicht ist. Dadurch wird aber die Zahl der freien Hydroxyionen in der Lösung stark vermindert und damit auch die basische Wirkung herabgedrückt.

Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die schwachen Säuren. Hier kann die Säurewirkung herabgemindert werden durch Zusatz eines neutralen Salzes der betreffenden Säure.

Essigsäure z. B. dissoziiert nach der Gleichung:



Sind die Konzentrationen von Azetionen und Wasserstoffionen gleich $C_{\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2'}$ und $C_{\text{H}'}$, die der nicht gespaltenen Säure gleich $C_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2}$, so ist

$$\frac{C_{\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2'} \cdot C_{\text{H}'}}{C_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2}} = K.$$

Durch Zugabe von Natriumazetat wird die Konzentration der Azetionen erhöht. Um das Gleichgewicht herzustellen, vereinigen sich nun Wasserstoffionen mit den hinzukommenden Azetionen zu nicht dissoziierter Essigsäure. Dadurch vermindert sich die Zahl der freien Wasserstoffionen in der Lösung und damit auch die Säurewirkung.

Man versetze in einem Reagenzglase verdünnte Essigsäure mit zwei Tropfen einer Lösung von Methylorange. Methylorange ist ein Indikator, der in Gegenwart von Wasserstoffionen rosa, in neutraler und alkalischer Lösung gelb gefärbt ist. Bringt man zu der rosafärbten Essigsäure einen Löffel voll essigsäures Natron, so schlägt die rote Färbung in Gelb um, woran man erkennt, daß die Wasserstoffionen zum Verschwinden gebracht worden sind.

Eine Jodkaliumlösung wird mit Essigsäure angesäuert und mit einer Lösung von Natriumnitrit versetzt. Es erfolgt Abscheidung von Jod. Zu einer ebenfalls mit Essigsäure angesäuerten Jodkaliumlösung gebe

man zuerst einen Löffel voll festes Natriumazetat und dann etwas Natriumnitritlösung. Die Säurewirkung der Essigsäure ist so stark herabgedrückt, daß keine Jodausscheidung erfolgt.

Reaktionen der Ammoniumsalze.

20 g der oben bereiteten Ammoniaklösung versetze man tropfenweise mit verdünnter Salzsäure vom Platz, die man in einem Meßzylinder abmißt, bis eben zum Auftreten der sauren Reaktion. Die verdünnte Salzsäure ist doppelt normal. Es ist die Reaktionsgleichung für die Neutralisation aufzustellen und zu berechnen, wieviel Prozent Ammoniak in der Lösung enthalten ist.

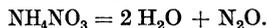
Die neutralisierte Lösung wird in einer Porzellanschale vorsichtig zur Trockne eingedampft und das hinterbleibende Chlorammonium zu den Reaktionen verwendet.

Eine Probe des Salzes werde in einem trockenen Reagenzrohr mäßig erhitzt. Das Salz verflüchtigt sich und schlägt sich an den kälteren Stellen des Reagenzrohres wieder nieder. Im kleinen Tiegel erhitzt, verflüchtigt sich das Chlorammonium vollständig.

Das Chlorammonium leitet sich wie alle Ammonsalze vom fünfwertigen Stickstoff ab, es kommt ihm daher die Konstitution



zu. Bei höherer Temperatur zeigt der Stickstoff aber das Bestreben, aus der Fünfwertigkeit zur Dreiwertigkeit überzugehen. Es zerfällt daher das Chlorammonium in Salzsäure und Ammoniak, die sich getrennt verflüchtigen und an den kälteren Stellen des Rohres sich wieder vereinigen. Bei Salzen, in denen die Säure nicht flüchtig ist, entweicht nur das Ammoniak, die Säure bleibt zurück. Bei einigen Salzen des Ammoniums erfolgt bei höherer Temperatur weitergehende Zersetzung. So zerfällt das Ammoniumnitrit schon beim Kochen in wässriger Lösung in Stickstoff und Wasser (vgl. S. 19) und das Ammoniumnitrat, allerdings erst beim Schmelzen, in Stickoxydul und Wasser



Wegen ihrer Flüchtigkeit werden die Salze des Ammoniums als die Salze des flüchtigen Alkalis bezeichnet, im Gegensatz zu den Salzen des Kaliums und des Natriums, die feuerbeständig sind und daher fixe Alkalisalze genannt werden. Im Gang der Analyse benutzt man das Ammoniak stets zur Neutralisation der Säuren, da bei seiner Verwendung nichts Feuerbeständiges in die Analyse hineingebracht wird.

Merkuronitrat. Eine andere Probe Chlorammonium werde im Reagenzrohr mit etwas Natronlauge gekocht. Es entwickelt sich gasförmiges Ammoniak, kenntlich am Geruch und an der Reaktion auf Lackmuspapier, sowie an der Bildung von Nebeln bei Berührung mit Chlorwasserstoff. Ein Stück Filtrierpapier, das mit einer Lösung von Merkuronitrat benetzt wurde, färbt sich durch das aufströmende Ammoniak schwarz. Die gleiche Reaktion erfolgt, wenn Ammoniakwasser mit einer Lösung von Merkuronitrat im Reagenzglas zusammengebracht wird. In beiden Fällen bildet sich eine Merkuramidover-

bindung $O \left\langle \begin{array}{l} \text{Hg.NH}_2 \\ \text{HgNO}_3 \end{array} \right.$ (vgl. beim Quecksilber), und metallisches Quecksilber wird abgeschieden, das im feinverteilten Zustand schwarz aussieht. Die Reaktion ist nur für den Nachweis des freien Ammoniaks brauchbar.

Platinchlorwasserstoffsäure gibt mit Ammoniumionen das Salz $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, den Platinsalmiak, der in Farbe, Kristallform und Löslichkeit in Wasser und Alkohol dem Kaliumplatinchlorid völlig ähnlich ist. Verschieden ist der Glührückstand. Kaliumplatinchlorid hinterläßt einen Glührückstand von Platin und Chlorkalium (vgl. S. 15), während beim Glühen von Ammoniumplatinchlorid nur metallisches Platin zurückbleibt. Reaktionsgleichungen?

Saures Natriumtartrat gibt mit Ammonsalzen einen Niederschlag von saurem Ammontartrat. Der Niederschlag bildet sich unter denselben Bedingungen wie der Niederschlag von Weinstein und ist auch analog zusammengesetzt. Reaktionsgleichung? Die Reaktion ist wenig empfindlich und daher zum Nachweis nicht geeignet.

Kobaltinatriumnitrit gibt mit Salmiaklösung einen gelben Niederschlag von Kobaltammoniumnitrit. Gleichung? Da der Niederschlag nicht so unlöslich ist wie das entsprechende Kaliumsalz, ist die Reaktion auch nicht so empfindlich wie der analoge Kaliumnachweis.

Neßlers Reagens. Einen sehr empfindlichen Nachweis des Ammoniaks sowohl im freien wie im gebundenen Zustande ermöglicht das Neßlersche Reagens.

Bereitung des Reagens. Zu einer Lösung von 1,3 g Merkurichlorid in 60 g Wasser wird eine Lösung von 3,5 g Jodkalium in 20 ccm Wasser gegeben. Es bildet sich vorübergehend ein Niederschlag, der sich nach Zusatz der ganzen Jodkaliumlösung klar auflöst. Zu der klaren Lösung gebe man tropfenweise so lange von einer Quecksilberchloridlösung zu, bis wieder ein bleibender Niederschlag entsteht. In die trübe Flüssigkeit trage man 10 g festes Kaliumhydroxyd ein, fülle auf 100 ccm mit Wasser auf, lasse absetzen und gieße die klare Flüssigkeit vom Bodensatz ab.

In ein Becherglas voll Wasser werden einige Tropfen Ammoniaklösung oder Ammonsalzlösung gebracht und danach wird Neßlersches Reagens zugesetzt. Es entsteht eine rotbraune Fällung oder bei sehr starker Verdünnung eine rotbraune Färbung.

Das Neßlersche Reagens ist eine alkalische Lösung des Kaliumjodmerkurat K_2HgJ_4 , eines komplexen Quecksilbersalzes. Der Niederschlag hat die Summenformel $\text{NH}_2\text{J.H}_2\text{O}$; seine Konstitution ist noch nicht aufgeklärt. Die Reaktion ist charakteristisch und auch sehr empfindlich. Sie dient daher zum Nachweis des Ammoniaks im Trinkwasser. Sie kann aber nur ausgeführt werden, wenn keine Stoffe zugegen sind, die mit Kalilauge Fällungen geben. Sind solche Stoffe vorhanden, so wird ein größeres Volumen des Wassers unter Zusatz von Soda destilliert und das Destillat mit Neßlerschem Reagens geprüft.

In der Analyse wird das Ammonium in der ursprünglichen Substanz nachgewiesen. Die Substanz wird mit Natronlauge oder mit Kalziumhydroxyd und Wasser in einem kleinen Becherglas zum Brei angerührt. Das Becherglas wird mit einem Uhrglas bedeckt, an dessen Wölbung ein angefeuchteter Streifen roten Lackmuspapiers klebt. Das Ganze wird auf einem Asbestteller oder in einem Sandbad mit kleiner Flamme ganz mäßig erwärmt. Bei Gegenwart von Ammoniak färbt sich der Streifen blau. An Stelle des Lackmuspapiers kann auch Kurkumapapier

oder ein mit Merkuronitratlösung befeuchtetes Stück Filtrierpapier verwendet werden.

Eine besonders interessante Eigenschaft des Ammoniaks ist seine Fähigkeit, mit verschiedenen Metallatomen zu Atomkomplexen zusammenzutreten, die sich wie ein einfaches Metallatom verhalten und mit Säureresten zu Salzen sich vereinigen. In diesen Salzen ist dann die chemische Natur des Ammoniaks und des mit ihm verbundenen Metalls verdeckt. Sie sind Komplexsalze, die bei der Dissoziation in das komplexe Metallammoniumion und in das Ion des Säurerestes zerfallen. Man bezeichnet sie als Amminsalze und drückt die Anzahl der NH_3 -Gruppen, die in ihnen enthalten ist, durch die griechischen Zahlworte aus, z. B. Diammin-, Triammin-, Tetramminsalze. Eine Verbindung dieser Art $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ bildet sich z. B. bei der Auflösung des Chlorsilbers in Ammoniaklösung (vgl. S. 4).

Schwefelsäure und die Sulfate.

In einem Eisenlöffelchen, dessen Stiel durch einen Korkstopfen geführt ist, entzündet man ein Stückchen Schwefel und führe den Löffel so in einen Halbliterkolben ein, daß der Stopfen den Kolben verschließt. Wenn der Schwefel im Kolben erloschen ist, gieße man fünf Tropfen konzentrierte Salpetersäure hinein, schwenke um, so daß die Säure die Wände des Kolbens benetzt, verschließe den Kolben mit einem Kork und lasse 10 Minuten stehen. Nach dieser Zeit gießt man 20 ccm destilliertes Wasser in den Kolben, schüttelt abermals um und versetzt sodann mit einigen Kubikzentimetern Chlorbariumlösung. Es erfolgt Bildung eines dicken, weißen Niederschlags von Bariumsulfat, der in verdünnter Salzsäure und verdünnter Salpetersäure praktisch ganz unlöslich ist.

Schwefel verbrennt mit dem Sauerstoff der Luft zu Schwefeldioxyd, das durch Salpetersäure und Wasser in Schwefelsäure übergeführt wird.



Die Schwefelsäure ist eine flüssige Säure, die ölig fließt und geruchlos ist. Im konzentrierten Zustand enthält sie 98,5 % Schwefelsäure, der Rest ist Wasser, das durch Destillation oder Abdampfen nicht entfernt werden kann. Schwefelsäure ist sehr schwer flüchtig. Der Siedepunkt der 98,5%igen Säure liegt bei 338°. Beim Verdünnen der Säure erfolgt starke Erwärmung. Es muß daher bei dieser Operation die Säure stets vorsichtig in das Wasser gegossen werden. Bei umgekehrtem Verfahren wird das Wasser lebhaft zum explosionsartigen Verdampfen gebracht, wobei leicht die ätzende Säure umhersedspritzt werden kann. Die Formel der Schwefelsäure ist H_2SO_4 . Sie ist eine zweibasische Säure und vermag saure und neutrale Salze zu bilden (vgl. S. 3). Ihre Konstitutionsformel

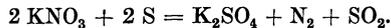
wird unter Annahme eines sechswertigen Schwefelatoms gewöhnlich $\text{S} \begin{matrix} \text{—OH} \\ \text{=O} \\ \text{=O} \\ \text{—OH} \end{matrix}$

geschrieben. Beweisen läßt sich in der Formel die Existenz der beiden an Schwefel gebundenen OH-Gruppen. Daß die beiden Sauerstoffatome doppelt an Schwefel gebunden sind, hat sich bis jetzt noch nicht experimentell beweisen lassen.

In einem trockenen Reagenzrohr, das in eine am Stativ befestigte Klammer eingespannt ist, werden zwei Löffel Kalisalpeter geschmolzen und so stark erhitzt, daß eine lebhaft Gasentwicklung einsetzt. Dann wird die Flamme entfernt und ein bohngroßes Stück Schwefel eingeworfen. Der Schwefel verbrennt unter glänzender Lichtentwicklung.

Da das Reagenzglas bei dem Versuch gewöhnlich durchschmilzt, wird zweckmäßig eine Porzellanschale untergestellt. Nach beendeter Reaktion löst man die Schmelze in Wasser auf und versetzt mit Chlorbariumlösung. Es erfolgt eine Ausfällung von Bariumsulfat.

Die Verbrennung des Schwefels auf Kosten des aus dem Salpeter freiwerdenden Sauerstoffs erfolgt sehr viel lebhafter als die Verbrennung an der Luft im Sinne der Gleichung:



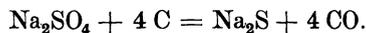
Es entsteht daher neben dem Schwefeldioxyd auch das höhere Oxydationsprodukt, das Schwefeltrioxyd oder Schwefelsäureanhydrid, das in der Schmelze gebunden wird und als schwefelsaures Kalium nachgewiesen werden kann.

Die Reaktion zwischen Sulfationen und Bariumionen, die bei den oben ausgeführten Versuchen benutzt wurde, ist infolge der großen Unlöslichkeit des Bariumsulfates sehr empfindlich und dient stets zum analytischen Nachweis der Schwefelsäure oder der Sulfationen. Der Niederschlag wird näher charakterisiert durch seine Unlöslichkeit in Salzsäure und Salpetersäure.

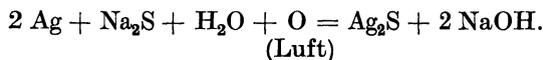
Auch mit Strontium-, Kalzium- und Bleiionen vereinigen sich die Sulfationen zu sehr schwerlöslichen Niederschlägen. Man fälle in drei Reagenzgläsern verdünnte Schwefelsäure oder Natriumsulfatlösung mit Lösungen von Strontium- und Kalziumchlorid, sowie mit Bleiazetatlösung und formuliere die Reaktionen.

Trockene Reaktion auf Sulfate und andere Schwefelverbindungen (Heparreaktion). Sie beruht auf der Reduktion der Sulfate zu Sulfiden. Bewirkt wird die Reduktion in einer Reduktionsflamme, die man erhält, wenn man die Flamme eines Bunsenbrenners auf die Hälfte ihrer vollen Höhe einstellt und die Luftzufuhr so weit abschneidet, daß ein kleiner leuchtender Kegel in der Flamme erscheint.

An die Öse eines Platindrahts schmelze man eine Probe Natriumsulfat an und setze die Salzperle der Wirkung des in dem leuchtenden Flammenkegel befindlichen glühenden Kohlenstoffs aus. Dann geht das Sulfat in Sulfid über.



Nach halbminutenlangem Erhitzen führt man die Perle in den dunkeln, blauen Raum der Flamme, der hauptsächlich unverbranntes Leuchtgas enthält, läßt sie hier abkühlen, um eine Oxydation der heißen Perle beim Passieren des äußeren Flammenmantels zu vermeiden, und nimmt sie dann erst aus der Flamme heraus. Auf einer Silbermünze wird die Perle mit einem Pistill zerdrückt und mit Wasser befeuchtet. Auf der Münze entsteht ein brauner Fleck von Schwefelsilber.



Sulfate von Metallen, deren Sulfide wasserunlöslich sind, erhitzt man mit Soda zusammen entweder auf der Kohle mit dem Lötrohr oder besser am Kohlesodastäbchen.

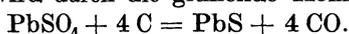
Lötrohrversuche. Zu Lötrohrversuchen wird die leuchtende Flamme des Bunsenbrenners, die aus einem Lötrohreinsatz brennt, benutzt. Der Lötrohreinsatz ist ein in die Brennerröhre passendes Metallrohr, das am einen Ende zu einem breiten Spalt zusammengedrückt und schräg abge-

schnitten ist. In die auf halbe Höhe eingestellte Flamme wird mit dem Lötrohr von der Seite her Luft eingeblasen und zwar in der Richtung des Schlitzes des Lötrohreinsatzes. Wird das Lötrohr so gehalten, daß seine Spitze den Rand der Flamme oberhalb des oberen Endes des Spaltes des Lötrohreinsatzes berührt, daß also die eingeblasene Luft auf die ganze Flamme wirkt, so entsteht bei nicht zu starkem Blasen eine Reduktionsflamme. Führt man die Lötrohrspitze bis mitten in die Flamme hinein und bläst kräftig, so entsteht eine Oxydationsflamme, da die Stichflamme noch überschüssige Luft enthält, die oxydierend wirken kann. Als Unterlage für die Substanzen dient Holzkohle.

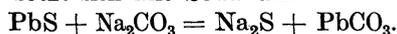
Man filtriere für den Versuch den oben hergestellten Niederschlag von Bleisulfat auf einem glatten Filter ab, wasche mit etwas Wasser nach, trockne eine Probe davon auf einem Uhrglas auf dem Wasserbade und mische sie mit der doppelten Menge kalzinierter Soda.

An ein Stück Holzkohle schleife man auf einem Stück Schmirgelpapier eine glatte Fläche, grabe mit dem Messer oder mit einem Schlüsselbart eine kleine Grube hinein, bringe in diese das Bleisulfat-Sodagemisch und richte die Reduktionsflamme darauf. Die Reaktion läßt sich durch folgende Teilgleichungen darstellen:

Das Bleisulfat wird durch die glühende Kohle reduziert:



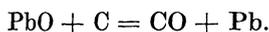
Das Bleisulfid setzt sich mit Soda um:



Das Bleikarbonat spaltet infolge der hohen Temperatur Kohlendioxyd ab:



Das Bleioxyd wird zu Metall reduziert:



Die Schmelze wird mit dem Messer von der Kohle losgelöst und auf der Silbermünze mit Wasser befeuchtet und zerdrückt, wobei das entstandene Natriumsulfid im Sinne der bereits früher entwickelten Gleichung reagiert. Außerdem kann man in der Schmelze das metallische Blei finden in Form kleiner Kügelchen, die sich mit dem Pistill leicht plattdrücken lassen, während das Bleioxyd auf der Kohle als „Beschlag“ zu beobachten ist.

Reduktion am Kohlesodastäbchen. Zur Herstellung der Kohlesodastäbchen werden 5—7 cm lange etwa 1—2 mm starke Holzstäbchen mit schmelzender Soda überzogen. Stäbchen dieser Art sind entweder von Zündholzfabriken unter der Bezeichnung „Holzdraht“ käuflich, oder sie werden aus runden Zahnstochern, an denen man eine Spitze abschneidet, gemacht. Um einem Stäbchen einen Überzug von Soda zu geben, erhitzt man es bis eben zur Entzündung und löscht es ab, indem man es auf der Fläche eines Sodakristalles in der Längsrichtung des Stäbchens unter gleichzeitigem Drehen hin und herzieht. Auf dem Sodakristall bildet sich dabei eine Rinne, in der sich das Hölzchen leicht führen läßt. Nach zwei- bis dreimaliger Wiederholung der Operation ist das Stäbchen mit einer Kruste von Soda völlig umgeben und für den Versuch bereit.

Die Substanzprobe — eine halbe Federmesserspitze voll von dem Bleisulfatniederschlag — wird auf den Handteller gebracht und von einem Sodakristall, den man an einer Bunsenflamme bis gerade zum Schmelzen erwärmt hat, ein Tropfen geschmolzener Soda dazu gegeben. Die Substanzprobe wird dann auf der Hand mit der Soda gemischt und ein Teil davon an die Spitze des Kohlesodastäbchens gebracht. Der Rest wird in der geschlossenen Hand für eine eventuelle Wiederholung des Versuchs aufbewahrt.

Das Erhitzen geschieht zuerst vorsichtig am Rande der Flamme bis das Kristallwasser der Soda verdampft und die Probe am Stäbchen festgeschmolzen ist, darauf wird im Reduktionsraum etwa eine halbe Minute lang erhitzt und im dunkeln Flammenraum abgekühlt. Die Reduktion, für die der Kohlenstoff teils von der Flamme, teils von dem verkohlenden Hölzchen geliefert wird, verläuft im gleichen Sinne wie bei der Lötrohrreaktion. Die Schmelze gibt auf der Silbermünze befeuchtet und zerdrückt einen schwarzen Fleck und enthält das Blei in Form eines kleinen Metallregulus.

Verhalten der Schwefelsäure gegen Metalle.

a) Im verdünnten Zustand. Darstellung von Wasserstoff. Ein Kochkolben von etwa 300 ccm Inhalt wird mit einem doppelt durch-

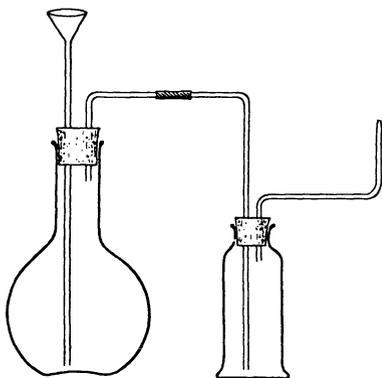


Fig. 5.

Darstellung von Wasserstoff.

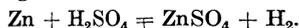
bohrten Korkstopfen versehen, durch dessen eine Bohrung ein bis auf den Flaschenboden reichendes Trichterrohr führt, während die zweite ein unter dem Kork endigendes Gasableitungsrohr trägt, das zu einer mit Wasser gefüllten Waschflasche führt. Vor Beginn des Versuchs ist der Apparat in der beim Chlorwasserstoff beschriebenen Weise auf Dichtigkeit zu prüfen.

In dem Kolben werden 14 g granuliertes Zink mit 60 ccm Wasser übergossen und langsam 20 g konzentrierte Schwefelsäure durch das Trichterrohr zugegeben. Der entwickelte Wasserstoff wird in ein Reagenzrohr geleitet, das man über das nach oben gerichtete Gasableitungsrohr stülpt. Der leichte Wasserstoff verdrängt dann die Luft und füllt das Glas an. Wird das Reagenzrohr nach dem Abnehmen von dem Gasentbindungsrohr einer Flamme genähert, so entzündet sich der Wasserstoff. Zu Beginn des Versuchs erfolgt die Verbrennung unter Verpuffen, da das Gas mit Luft gemischt ist. Sobald das Gas rein ist, brennt es im Reagenzrohr ruhig ab und kann dann auch am Apparat selbst entzündet werden. Der Wasserstoff verbrennt mit wenig sichtbarer, nicht leuchtender Flamme indem er sich mit dem Luftsauerstoff verbindet.

Hält man daher ein trockenes Becherglas über die Flamme, so beschlägt es sich mit Wasserdampf.

Beim Nachlassen der Gasentwicklung nimmt man den Apparat auseinander, erwärmt das Zink im Kolben mit der Schwefelsäure noch so lange, bis die Gasentwicklung völlig zu Ende ist, und gießt dann von dem ungelösten ab. Zur Lösung gibt man 10 Tropfen konzentrierte Salpetersäure und kocht auf zur Oxydation von Eisen, mit dem das Zink oft verunreinigt ist. Dann setzt man einen kleinen Löffel voll Zinkoxyd zu und kocht damit drei Minuten, um das Eisen völlig auszufällen, worauf abfiltriert wird. Das Filtrat wird so weit eingedampft, daß ein Tropfen davon auf dem Uhrglase beim Erkalten und Reiben mit dem Glasstab kristallisiert, worauf man im Eisschrank auskristallisieren läßt. Die abgeschiedenen Kristalle von Zinksulfat, $\text{ZnSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$, werden abgeseugt und zwischen Filtrierpapier getrocknet. Sie können später bei der Ausführung der Reaktionen des Zinkions verwendet werden.

Die Reaktion zwischen Zink und verdünnter Schwefelsäure findet ihren Ausdruck in der Gleichung:



Aus der Ionengleichung für den Vorgang



ist ersichtlich, daß bei der Reaktion ein Übergang der positiven Ladung des Wasserstoffes auf das Zink stattfindet, da dieses eine größere Elektroaffinität (vgl. S. 7) besitzt, entsprechend seiner Stellung in der Spannungsreihe, die man erhält, wenn man die häufiger vorkommenden Kationen nach der Stärke ihrer Elektroaffinität mit den stärksten anfangend ordnet.

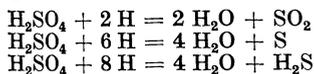
K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Fe³⁺, Ni²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, H⁺, As³⁺, Cu²⁺, Sb³⁺, Hg²⁺, Ag⁺, Pt⁴⁺, Au³⁺.

In dieser Reihe hat jedes Element größere Elektroaffinität, als alle folgenden, es vermag daher auch, den folgenden elektrische Ladungen zu entziehen und sie in den meisten Fällen aus dem Ionenzustand in elektrisch neutraler Form abzuscheiden.

b) Im konzentrierten Zustand. Darstellung von Schwefeldioxyd.

Ein Stückchen Stangen-zink — granuliertes Zink ist für diese Reaktion ungeeignet — werde im Reagenzrohr mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen und bis zum Aufschäumen erwärmt. Das entwickelte Gas ist Schwefeldioxyd, kenntlich am Geruch nach verbrennendem Schwefel. Meist beschlägt sich das Rohr über der Flüssigkeit mit Schwefel, und es tritt auch der Geruch nach Schwefelwasserstoff auf.

Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt also Zink und andere Metalle, die mit der verdünnten Säure Wasserstoff entwickeln, keine Wasserstoffentwicklung, vielmehr wird durch den vielleicht primär entstehenden Wasserstoff die Säure reduziert zu Schwefeldioxyd, Schwefel, und sogar bis zum Schwefelwasserstoff, entsprechend den Gleichungen



Tritt an die Stelle des Zinks ein anderes Metall, z. B. Kupfer, das von verdünnter Schwefelsäure überhaupt nicht angegriffen wird, so ist der Reaktionsverlauf einfacher, und die Reduktion geht nur bis zum Schwefeldioxyd gemäß der Gleichung:



In einem Kolben (100 ccm Inhalt), der mit Sicherheitsrohr und Gasableitungsrohr versehen ist, werden 15 g Kupferspäne mit 30 g konzentrierter Schwefelsäure übergossen und auf einem Asbestteller mäßig erwärmt. Das entstehende Schwefeldioxyd wird in einer Waschflasche mit wenig Wasser gewaschen, um mitgerissene Schwefelsäure zurückzuhalten, und dann in einen mit 50 ccm Wasser gefüllten Erlenmeyerkolben zur Absorption geleitet. Das Absorptionsgefäß wird zweckmäßig durch Einstellen in Eiswasser gekühlt. Von Zeit zu Zeit unterbreche man das Einleiten und prüfe, ob das vorgelegte Wasser mit dem Gase gesättigt ist. Zu dem Zweck wird das Absorptionsgefäß mit dem Handballen ver-

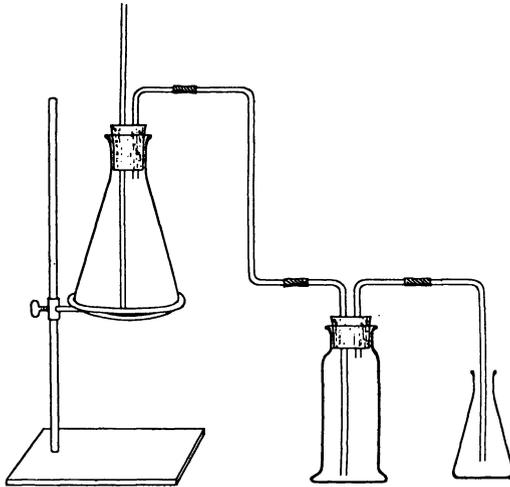
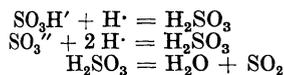


Fig. 6.

Darstellung von Schwefeldioxyd.

schlossen und geschüttelt. Ist das Wasser noch nicht mit dem Gas gesättigt, so wird das im Gasraum über dem Wasser befindliche Schwefeldioxyd noch gelöst, und die Hand wird infolge des entstehenden Unterdrucks angesogen, während sie bei gesättigter Lösung abgestoßen wird, da dann durch Gas, das beim Schütteln aus der Lösung entweicht, Überdruck entsteht. Wenn das erste Quantum Wasser gesättigt ist, lege man nochmals 50 ccm vor und bewahre die gesättigten Lösungen für die Reaktionen auf. Wenn die Gasentwicklung dem Ende nahe ist, wird der Apparat auseinander genommen, und der Inhalt des Entwicklungskolbens noch bis zum Verschwinden des Geruchs nach schwefliger Säure erwärmt, worauf man ihn vollkommen erkalten läßt. Der erkaltete Rückstand von Kupfervitriol wird vorsichtig mit Wasser verdünnt und mäßig erwärmt, bis er sich vom Boden des Kolbens losgelöst hat. Dann erhitzt man zum Sieden, bis aller Kupfervitriol gelöst ist, und filtriert heiß in eine Porzellanschale, in der die Lösung zur Kristallisation (Probe mit einem Tropfen auf dem Uhrglase) eingengt wird. Beim Erkalten kristallisiert das Kupfersulfat $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$, das für die späteren Kupferreaktionen aufbewahrt wird.

Das Schwefeldioxyd löst sich in Wasser teils unverändert, teils nimmt es Wasser auf und geht in das Hydrat H_2SO_3 , die schweflige Säure, über, die als mittelstarke zweibasische Säure in die Ionen $\text{SO}_3\text{H}'$ und H' , und bei größerer Verdünnung in die Ionen SO_3'' und $2 \text{H}'$ dissoziiert. Von der Formel H_2SO_3 leiten sich die Salze der schwefligen Säure, die Sulfite, ab, von denen zwei Reihen, saure und neutrale, bekannt sind. Werden Sulfite mit starken Säuren behandelt, so wird nach den Gleichungen:



Schwefeldioxyd entwickelt.

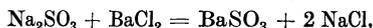
5 ccm der Natriumsulfitlauge des Handels werden mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Es erfolgt eine lebhaftere Gasentwicklung. Zur Darstellung größerer Mengen von Schwefeldioxyd ist diese Reaktion sehr bequem. Die Bisulfitlauge wird in eine Saugflasche gegeben, die mit einem durchbohrten Stopfen versehen ist. Durch die Bohrung geht ein mit roher Schwefelsäure gefüllter Tropftrichter. Beim Eintropfen der Säure erhält man einen regelmäßigen Strom von Schwefeldioxyd, dessen Stärke man durch langsames oder schnelleres Zutropfen der Säure regulieren kann.

Reaktionen der schwefligen Säure und der Sulfite.

Die freie Säure sowohl wie die Salze sind kräftige Reduktionsmittel, da sie leicht Sauerstoff aufnehmen und in Schwefelsäure oder Sulfate übergehen.

Bariumchlorid. Eine Lösung von Natriumsulfit werde mit einer Bariumchloridlösung versetzt. Es fällt ein Niederschlag, der sich in Salzsäure leicht löst. Unvollständige Lösung deutet auf eine Verunreinigung des Sulfits mit Sulfat hin. In diesem Fall filtriert man von dem Niederschlag ab. Die klare oder die geklärte Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt und gekocht. Es fällt ein Niederschlag, der in Säuren unlöslich ist.

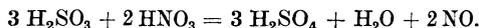
Sulfite geben mit Bariumsalzen Bariumsulfit.



das löslich ist in Salzsäure:



Durch die Oxydation mit Salpetersäure geht die schweflige Säure in Schwefelsäure über:



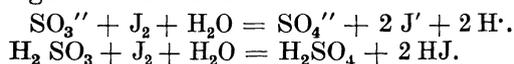
Mit der Schwefelsäure bildet aber das Bariumsalz unlösliches Bariumsulfat.

Die Reaktion kann zum Nachweis der Sulfite neben Sulfaten dienen. Man fällt das Sulfat in salzsaurer Lösung mit Bariumchlorid vollständig aus und filtriert ab. Im Filtrat zeigt dann ein Niederschlag, der beim Kochen mit Salpetersäure eintritt, die Anwesenheit der schwefligen Säure an.

Man versetze eine Probe der frisch dargestellten schwefligen Säure mit Chlorbariumlösung. Wenn das Präparat frei von Schwefelsäure ist, erfolgt kein Niederschlag, weil die bei der Reaktion entstehende freie Salzsäure sofort lösend auf das Bariumsulfit einwirken würde. Reaktionsgleichung?

Strontiumsalze verhalten sich analog wie Bariumsalze und geben Strontiumsulfit, unlöslich in Wasser, löslich in verdünnten Säuren.

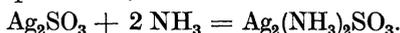
Jodjodkaliumlösung. Eine Lösung von Jod in Jodkalium wird durch schwefelige Säure entfärbt.



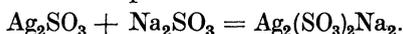
Kaliumpermanganatlösung wird durch schweflige Säure oder Sulfite in saurer Lösung entfärbt unter Reduktion zu Manganosalz (vgl. Mangan).

Merkuronitratlösung. Beim Zusammenbringen mit schwefliger Säure wird schwarzes, metallisches Quecksilber abgeschieden (vgl. Quecksilber). Die Reaktion kann zum Nachweis des gasförmigen Schwefeldioxyds dienen. Man koche eine Probe der Schwefligsäurelösung und halte ein mit Merkuronitratlösung befeuchtetes Stück Filtrierpapier über die Mündung des Reagenzrohres. Das Papier wird durch das aus der Lösung entweichende Gas geschwärzt.

Silbernitratlösung gibt mit einer Lösung von Natriumsulfit eine weiße Fällung von Silbersulfit, das in verdünnter Salpetersäure löslich ist. Reaktionsgleichungen? Ammoniak löst das Silbersulfit unter Bildung eines Komplexsalzes, des Silberammonsulfit:



Auch in überschüssiger Natriumsulfitlösung ist das Silbersulfit löslich. Es bildet sich hier das Komplexsalz Silbernatriumsulfit.



Wird die Lösung gekocht, so zerfällt der Komplex, und metallisches Silber scheidet sich aus:

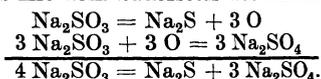


Trockene Reaktionen der Sulfite. Eine Probe Natriumsulfit wird im Porzellantiegel erhitzt. Das Salz, das mit sieben Molekülen Wasser kristallisiert, verliert das Kristallwasser.

Ein Teil des wasserfreien Salzes wird im Glühröhrchen zum Schmelzen gebracht. Die dunkel gefärbte Schmelze wird nach dem Zerschlagen des Röhrchens in der Reibschale zerrieben. Ein Teil des Pulvers, auf eine Silbermünze gebracht und angefeuchtet, erzeugt auf der Münze einen braunen Fleck von Schwefelsilber.

Der Rest, in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert, fällt aus Chlorbariumlösung unlösliches Bariumsulfat.

Beim Glühen der Alkalisulfite entsteht Sulfat und Sulfid nebeneinander, indem ein Teil des Sulfites mit dem Sauerstoff des anderen Teiles oxydiert wird:



Dagegen geben die Sulfite der Erdalkalien, der Schwermetalle und der Erden beim Glühen Schwefeldioxyd ab, und es hinterbleibt das Metalloxyd, wenn es glühbeständig ist, oder andernfalls das Metall selbst.

Die Heparreaktion tritt bei den Sulfiten ebenso ein wie bei den Sulfaten.

Schwefelwasserstoff.

Wirkt auf schweflige Säure ein energisches Reduktionsmittel ein, so entsteht Schwefelwasserstoff, der, wie oben gezeigt wurde, auch als letztes Reduktionsprodukt von der Schwefelsäure aus erhalten werden kann.

Man übergieße einige Stückchen granulierten Zinks mit Salzsäure und gebe, nachdem die Wasserstoffentwicklung in Gang gekommen

ist, etwa 10 Tropfen Natriumsulfidlösung zu. Der Schwefelwasserstoff ist alsbald am Geruch zu erkennen und an der Schwarzfärbung eines Tropfens Bleiazetatlösung auf Filtrierpapier. (Reaktionsgleichungen.)

Bequemer und in größeren Mengen läßt sich der Schwefelwasserstoff aus den Schwefelmetallen, den Sulfiden, gewinnen. Schwefelmetalle finden sich in der Natur in beträchtlichen Mengen und lassen sich auch synthetisch sehr leicht erhalten.

Darstellung von Schwefeleisen und Schwefelwasserstoff.

Man berechne die Mengen Schwefel und Eisen, die zur Herstellung von 22 g Schwefeleisen (FeS) erforderlich sind, aus der Bildungsgleichung. Die abgewogenen Mengen werden innig miteinander gemischt und in Reagenzgläser gebracht, die von der Mischung höchstens zur Hälfte angefüllt sein dürfen. Ein Reagenzglas mit der Mischung wird mit der Klammer gehalten und vorsichtig angewärmt, indem man zunächst den ganzen Inhalt mit der Flamme des Bunsenbrenners bestreicht, dann aber einen Punkt stark erhitzt. Die Reaktion tritt an diesem Punkt ein und pflanzt sich von selbst durch den ganzen Rohrinhalt fort. Da das Reagenzrohr dabei oft abschmilzt, stellt man eine eiserne Schale unter. Das entstandene Schwefeleisen wird in haselnußgroße Stücke zerschlagen, in einen mit Trichterrohr und Gasableitungsrohr versehenen Kolben gebracht (vgl. Fig. 5) und mit 50 ccm Wasser übergossen. Durch allmähliche Zugabe von konzentrierter Salzsäure wird die Gasentwicklung in Gang gebracht. Das Schwefelwasserstoffgas leite man zur Reinigung von mitgerissener Säure durch eine Waschflasche mit wenig Wasser und sättige mit dem gewaschenen Gase 50 ccm Wasser in der beim Schwefeldioxyd beschriebenen Weise.

1 Volum Wasser nimmt bei 15° 2,233 Volumina Schwefelwasserstoffgas auf. Die Lösung, das Schwefelwasserstoffwasser, ist eine sehr schwache Säure, da sie nur kleines Leitvermögen besitzt. Sie ist arm an S''-Ionen, da der Schwefelwasserstoff zum größten Teil in Form des undissoziierten Moleküls in ihr enthalten ist.

Sämtliche Versuche mit dem Schwefelwasserstoffgase müssen im Schwefelwasserstoffraum oder zum mindesten unter einem gut wirkenden Abzuge ausgeführt werden, da das Gas nicht nur unangenehm riecht, sondern auch erhebliche Giftwirkung besitzt.

Der Schwefelwasserstoff ist, da er leicht oxydiert wird, ein kräftiges Reduktionsmittel. 10 ccm konzentrierter Salpetersäure werden mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und durch die Mischung Schwefelwasserstoff geleitet. Der Schwefelwasserstoff wird unter Abscheidung von Schwefel oxydiert. Reaktionsgleichung?

Jodjodkaliumlösung wird von Schwefelwasserstoff entfärbt unter Bildung von Jodwasserstoff und Schwefel. Man führe die Reaktion mit 5 ccm Jodjodkaliumlösung aus und stelle die Gleichung dafür auf.

Mit dem Rest des Gases sättige man 20 ccm Ammoniaklösung. Zur gesättigten Lösung gebe man die gleiche Menge, also 20 ccm Ammoniaklösung, hinzu. Mit Ammoniak vereinigt sich der Schwefelwasserstoff

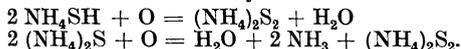
zu Ammoniumsulfhydrat, NH_4SH , das mit einem zweiten Ammoniakmolekül in $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, das Schwefelammonium, übergeht. Es entstehen hier also schwefelwasserstoffsäure Salze oder Sulfide, deren Lösung im Gegensatz zum Schwefelwasserstoffwasser reich an S'' -Ionen ist, da die Sulfide, sofern sie löslich sind, in wässriger Lösung stark dissoziieren.

Der Unterschied läßt sich erkennen an dem Verhalten gegen eine Lösung von Nitroprussidnatrium ($\text{FeCy}_5(\text{NO})\text{Na} + 2 \text{H}_2\text{O}$), das ein Reagens auf S'' -Ionen, nicht aber auf ungespaltenen Schwefelwasserstoff ist.

Zu einer verdünnten wässrigen Lösung von Schwefelwasserstoff bringe man einige Tropfen einer Lösung von Nitroprussidnatrium; es erfolgt keine Reaktion. Man füge einige Tropfen Natronlauge zu, worauf eine schöne Rotviolett färbung entsteht. Mit Schwefelammonium erfolgt ebenfalls Violett färbung.

Eine Probe der frisch bereiteten Schwefelammoniumlösung werde mit einer Messerspitze voll Schwefelblumen digeriert. Der Schwefel wird allmählich aufgelöst, und es entsteht eine gelbe Lösung von Polysulfiden von der Formel $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ bis $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$. Auf Zusatz von Salzsäure erfolgt Zersetzung unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, und der Schwefel scheidet sich wieder ab.

Dieselben Polysulfide entstehen, wenn Schwefelammonium oder Ammoniumsulfhydrat sich beim Stehen an der Luft oxydiert.



Bei noch weitergehender Oxydation wird aus dem Polysulfid Ammoniumthiosulfat gebildet:



Der Gehalt an Polysulfid in dem Schwefelammonium wird erkannt an der Schwefelabscheidung, die beim Zersetzen mit Salzsäure eintritt. Frisches Ammoniumsulfid und Ammoniumsulfhydrat scheiden keinen Schwefel ab.

Schwefelwasserstoffwasser oxydiert sich ebenfalls in Berührung mit dem Luftsauerstoff unter Abscheidung von Schwefel. Es hält sich daher nur in gut verschlossenen und völlig angefüllten Flaschen längere Zeit brauchbar.

Verhalten der Metalle gegen Schwefelwasserstoff.

Die Mehrzahl der Metallionen reagiert mit Schwefelwasserstoff unter Bildung von Sulfiden, die durch ihr Verhalten gegen Wasser und verdünnte Säuren in Gruppen geteilt werden können. Andere Metalle bilden auf trockenem Wege, d. h. beim Erhitzen mit Schwefel Sulfide, die mit Wasser Schwefelwasserstoff entwickeln und in Hydroxyde übergehen. Auf solchen Unterschieden im Verhalten der Sulfide beruht die von Bergmann zuerst vorgeschlagene Gruppeneinteilung in der qualitativen Analyse:

Sulfide, die in verdünnten Säuren und in Wasser unlöslich sind, bilden die Elemente: Silber, Blei, Quecksilber, Kupfer, Wismut, Kadmium, Arsen, Antimon, Zinn. Ferner die seltenen Elemente Germanium, Molybdän, Wolfram, Gold und die Platinmetalle. Die Ionen dieser Metalle werden daher aus Lösungen in Gegenwart mäßiger Mengen freier Säure als Sulfide gefällt.

Sulfide, die in Wasser unlöslich sind, die aber durch verdünnte Säure gelöst werden, bilden die Elemente: Kobalt, Nickel, Eisen, Mangan, Zink. Daneben die selteneren Uran, Thallium, Indium. Die Ionen dieser Metalle fallen aus angesäuerten Lösungen mit Schwefelwasserstoff nicht aus, werden aber in alkalischer Lösung, d. h. von Schwefelammoniumlösung gefällt.

Bei Glühtemperatur bilden Sulfide, die durch Wasser zerlegt werden, die Elemente Chrom und Aluminium, sowie die seltenen Erdmetalle. Die Ionen dieser Elemente werden daher von Schwefelammonium als Hydroxyde gefällt.

Eine weitere Gruppe wird gebildet von den Elementen, die weder in saurer noch in alkalischer Lösung von Schwefelwasserstoff niederschlagen werden. Hierhin gehören die Elemente Barium, Strontium, Kalzium, Magnesium, Kalium, Natrium und das Radikal Ammonium, sowie die seltenen Elemente Rubidium und Cäsium.

Man versetze im Reagenzglase eine angesäuerte Kupfersulfatlösung mit Schwefelwasserstoffwasser. Schwarze Fällung von Kupfersulfid. Eine angesäuerte Zinklösung wird von Schwefelwasserstoff nicht gefällt, dagegen fällt Ammoniumsulfid einen weißen Niederschlag von Schwefelzink daraus. Aus einer Alaunlösung fällt Ammonsulfid ebenfalls einen weißen Niederschlag, der aber aus Hydroxyd besteht. Man filtriere den Zinkniederschlag und den Aluminiumniederschlag ab und löse sie nach sorgfältigem Auswaschen auf dem Filter durch Aufgießen von verdünnter Salzsäure. Der Zinkniederschlag löst sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, kenntlich am Geruch und an der Reaktion auf Bleipapier, während sich der Aluminiumniederschlag ohne Gasentwicklung löst.

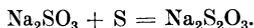
Thioschwefelsäure und die Thiosulfate.

Eine Lösung von 25 g Natriumsulfit ($\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7 \text{H}_2\text{O}$) in 50 ccm Wasser werde mit 3 g fein gepulverten Stangenschwefels (keine Schwefelblumen) in einem Kolben mit Steigrohr so lange gekocht, bis nach etwa einer Stunde der Schwefel in Lösung gegangen ist.

Eine Probe der klaren, eventuell von ungelöstem Schwefel abfiltrierten Lösung versetze man mit Salzsäure. Es erfolgt Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von Schwefeldioxyd.

Den Rest dampfe man stark ein und lasse kristallisieren. Es kristallisiert das Salz $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$.

Alkalisulfitlösungen lösen Schwefel auf und bilden Thiosulfate.



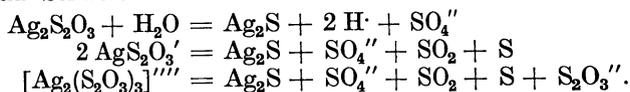
Die Thiosulfate sind die Salze der Thioschwefelsäure, die sich von der Schwefelsäure ableiten läßt durch Ersatz eines Hydroxylsauerstoffatoms durch Schwefel,

so daß ihr sehr wahrscheinlich die Formel $\text{S} \begin{array}{l} \diagup \text{SH} \\ = \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ zukommt. Die freie Säure

ist unbeständig. Sucht man sie aus ihren Salzen in Freiheit zu setzen, so zerfällt sie in Schwefeldioxyd, Schwefel und Wasser. Die Salze dagegen sind beständiger, und besonders das Natriumsalz findet vielfach Verwendung in der

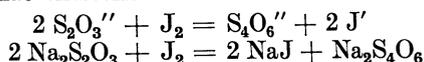
Bleicherei und bei der Papierfabrikation als Antichlor. In Wasser sind die Thiosulfate mit Ausnahme des Blei- und des Silbersalzes löslich.

Silbernitrat. Eine Probe Silbernitratlösung werde tropfenweise mit einer Lösung von Natriumthiosulfat versetzt. Es bildet sich ein Niederschlag von Silberthiosulfat $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, der bei weiterem Zusatz von Natriumthiosulfat das schwerlösliche Komplexsalz von der Formel AgNaS_2O_3 bildet und bei großem Überschuß von Natriumthiosulfat das leichtlösliche Komplexsalz $\text{Na}_4(\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3)_3$. Reaktionsgleichungen? Sowohl das Silberthiosulfat als auch die Komplexsalze sind nicht sehr beständig. Beim Stehen und noch rascher beim Erwärmen erfolgt Zerfall und Schwarzfärbung, da Schwefelsilber entsteht.



Bleiazetatlösung gibt mit Natriumthiosulfatlösung einen weißen Niederschlag von Bleithiosulfat. Auch dieses Salz ist in einem Überschuß von Natriumthiosulfat löslich und wird beim Erwärmen unter Abscheidung von Bleisulfid zersetzt.

Jodjodkaliumlösung wird von neutraler Thiosulfatlösung entfärbt. Aus dem Thiosulfat entsteht dabei ein Tetrathionat.



Die beiden $\text{S}_2\text{O}_3''$ -Anionen geben je eine Ladung an das Jod ab, das in Ionenform übergeht, und vereinigen sich zu dem zweiwertigen Anion der Tetrathionsäure. Im Gegensatz zu der analogen Reaktion bei den Sulfiten entsteht hier keine freie Säure. Daher reagiert die entfärbte Lösung neutral.

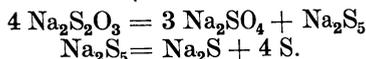
Eisenchloridlösung erzeugt in Natriumthiosulfatlösung eine dunkelrotviolette Färbung, die nach kurzer Zeit wieder verschwindet. Die Lösung enthält nachher Natriumtetrathionat und Eisenchlorür.



Bariumchlorid erzeugt nur in konzentrierten Thiosulfatlösungen einen Niederschlag von Bariumthiosulfat. Da das Bariumthiosulfat sehr stark zur Bildung übersättigter Lösungen neigt, so fällt der Niederschlag meist erst nach energischem Reiben der Reagenzglaswand mit einem Glasstab aus.

Strontiumion gibt mit Thiosulfationen keine schwerlöslichen Salze.

Reaktionen auf trockenem Wege. Beim Erhitzen im Glühröhrchen gehen die Alkalithiosulfate in Sulfate und Polysulfide über. Durch Zerfall der letzteren entsteht freier Schwefel, der in die kälteren Teile des Röhrchens sublimiert (Unterschied von den Sulfiten).



Die Heparreaktion tritt bei den Thiosulfaten selbstverständlicherweise ebenfalls ein.

Phosphorsäure und die Phosphate.

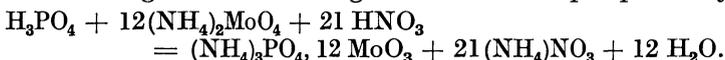
Ein halbes Gramm roten Phosphors wird in einem Erlenmeyerkölbchen mit konzentrierter Salpetersäure übergossen und mäßig erwärmt. Die Oxydation des Phosphors zu Phosphorsäure durch die Salpetersäure erfolgt nach der Gleichung:



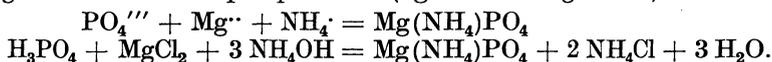
Die Lösung wird auf dem Wasserbad bis zur syrupartigen Konsistenz eingedampft, um alle Salpetersäure zu verjagen, der Rückstand wird mit etwas Wasser aufgenommen.

Mit der so erhaltenen verdünnten Phosphorsäure stelle man Reaktionen an:

Ammonmolybdat. 5 ccm Ammonmolybdatlösung werden mit soviel verdünnter Salpetersäure versetzt, daß der anfänglich ausfallende weiße Niederschlag von Molybdänsäure wieder in Lösung geht. Dann gibt man zu der klaren Lösung drei Tropfen der Phosphorsäurelösung und erwärmt mäßig auf 60—70° und nicht etwa bis zum Sieden. Es bildet sich ein gelber Niederschlag von Ammoniumphosphormolybdat.



Magnesiainixtur. Zu 2 ccm Magnesiumchloridlösung gebe man soviel Ammoniaklösung, daß sie stark danach riecht, und dann soviel Chlorammoniumlösung, daß der durch das Ammoniak gefällte Niederschlag wieder in Lösung geht. Zu diesem Gemisch, der sogenannten Magnesiainixtur, bringt man etwa einen halben Kubikzentimeter der Phosphorsäurelösung. Es fällt ein kristallinischer Niederschlag von Magnesiumammoniumphosphat aus (vgl. beim Magnesium).



Silbernitrat. Zu einem Kubikzentimeter Natriumphosphatlösung gebe man Silbernitratlösung. Es entsteht ein eigelber Niederschlag von Silberphosphat. Reaktionsgleichung? Der Niederschlag ist in verdünnter Salpetersäure löslich und ebenso löst ihn Ammoniak unter Bildung von Silberammoniumkomplexsalzen auf.

Bei der Oxydation des Phosphors mit Salpetersäure entsteht die Phosphorsäure. Sie ist eine dreibasische Säure, deren Konstitutionsformel $\text{P} \begin{matrix} =\text{O} \\ -\text{OH} \\ -\text{OH} \\ -\text{OH} \end{matrix}$ sich

von fünfwertigen Phosphor ableitet. Sie bildet demgemäß auch drei Reihen Salze. Primäre Salze durch Ersatz eines Wasserstoffatoms, sekundäre durch Ersatz zweier Wasserstoffatome und tertiäre oder neutrale durch völligen Ersatz des Wasserstoffs. Die Lösungen des neutralen und des sekundären Salzes reagieren alkalisch, weil die Salze in der Lösung hydrolytisch gespalten sind.

Hydrolytische Spaltung ist unabhängig von der elektrolytischen Dissoziation und tritt ein bei Auflösung von Salzen aus starken Basen und schwachen Säuren oder von Salzen starker Säuren mit schwachen Basen. Im ersten Falle reagieren die Salze alkalisch, im zweiten Falle sauer. Die Ursache liegt in der ungleich starken Dissoziation der verschiedenen Basen und Säuren.

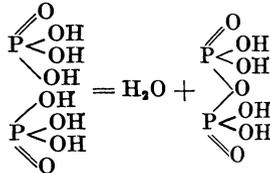
Schwache Säuren zerfallen im freien Zustand nur in geringem Maße in Wasserstoffionen und die betreffenden Anionen, ihre Salze dagegen sind sehr stark dis-

soziiert. Treffen nun in der Lösung eines solchen Salzes die Säureanionen mit Wasserstoffionen zusammen, so vereinigen sich die Säureanionen mit diesen zu nichtdissoziierter Säure. Wasserstoffionen werden aber geliefert von dem Lösungswasser, das selbst, wenn auch nur in verschwindend geringem Betrage, in die Ionen H^+ und OH^- gespalten ist. Verbinden sich nun die Wasserstoffionen mit den Säureanionen, so wird eine entsprechende Anzahl Hydroxyionen frei, und es muß alkalische Reaktion auftreten. In Lösungen von Salzen schwacher Basen mit starken Säuren vereinigen sich die Kationen der Base mit den Hydroxyionen aus dem Lösungswasser, so daß Wasserstoffionen frei werden und saure Reaktion eintritt. Ist das entstehende Hydroxyd schwer löslich in Wasser, so wird es bei der Hydrolyse in Form eines Niederschlages abgeschieden.

Die Phosphorsäure dissoziiert stufenweise zunächst in die Ionen $H_2PO_4^-$ und H^+ . Schwerer erfolgt die weitere Dissoziation des Ions $H_2PO_4^-$ in HPO_4^{2-} und H^+ , und nur in ganz geringem Maße erfolgt der Zerfall des Ion HPO_4^{2-} in PO_4^{3-} und H^+ . Wenn daher durch Auflösung der Salze Na_2HPO_4 und Na_3PO_4 die Ionen HPO_4^{2-} und PO_4^{3-} in die Lösung gebracht werden, so suchen sie in die Ionen $H_2PO_4^-$, oder bei den Lösungen des tertiären Salzes doch wenigstens in die Ionen HPO_4^{2-} überzugehen und zwar mit Hilfe der Wasserstoffionen des Lösungswassers. In beiden Fällen werden dadurch Hydroxyionen in Freiheit gesetzt, die die alkalische Reaktion hervorrufen.

Pyrophosphorsäure. In der Öse eines Platindrahts stelle man eine Perle von Dinatriumphosphat her, glühe sie kräftig im Bunsenbrenner und zerdrücke sie nach dem Erkalten in einer Achatreißschale. Man wiederhole den Versuch zwei- bis dreimal, bis man etwa eine Messerspitze geglühten Salzes hat und löse es dann in Wasser auf. Versetzt man die Lösung mit Silbernitrat, so entsteht ein weißer Niederschlag von Silberpyrophosphat $Ag_2P_4O_7$.

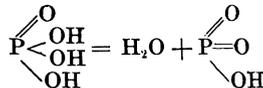
Durch Glühen der sekundären Alkaliphosphate entstehen die Salze der Pyrophosphorsäure, die in freiem Zustande durch Erhitzen der Orthophosphorsäure auf etwa 250° erhalten wird, durch Abspaltung von einem Molekül Wasser aus zwei Molekülen Orthophosphorsäure.



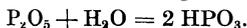
Sie kann von der Orthophosphorsäure unterschieden werden durch die Reaktion gegen Silbernitrat, bei der sie ein weißes Silbersalz gibt.

Metaphosphorsäure. In derselben Weise wie das Dinatriumphosphat erhitzt man Phosphorsalz, das Natriumammoniumphosphat $Na(NH_4)HPO_4$, in der Bunsenflamme und zerdrücke die Salzperlen in der Achatreißschale. Von der Lösung in Wasser versetze man einen Teil mit Silbernitratlösung und einen anderen mit einigen Tropfen Essigsäure und Eiweißlösung.

Werden primäre Alkaliphosphate oder sekundäre, in denen ein Wasserstoffatom durch Ammonium ersetzt ist, geglüht, so entstehen die Salze der Metaphosphorsäure. Die freie Säure entsteht direkt aus der Orthophosphorsäure, wenn diese energisch erhitzt wird.



Außerdem bildet sie sich bei der Auflösung von Phosphorpentoxyd in Wasser:

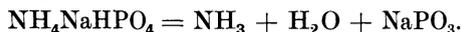


Sie bildet ebenso wie die Pyrophosphorsäure ein weißes Silbersalz und unterscheidet sich von ihr dadurch, daß sie Eiweißlösung koaguliert.

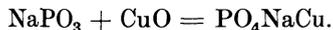
Phosphorsalzperlen.

Die Alkalimetaphosphate haben die Fähigkeit, im geschmolzenen Zustande Metalloxyde aufzulösen, indem sie Salze der Orthophosphorsäure bilden. Die entstehenden Schmelzflüsse zeigen nach dem Erkalten bei vielen Metallen charakteristische Färbungen, so daß sie zur Erkennung und Charakterisierung dienen können.

Zur Ausführung der Perlproben schmilzt man zunächst an das Ohr eines Platindrahts eine Phosphorsalzperle an. Der erhitzte Draht wird in eine Probe Phosphorsalz hineingeführt, so daß eine kleine Menge des Salzes daran hängen bleibt. Beim Erhitzen im Bunsenbrenner, das man zunächst vorsichtig am Rande der Flamme vornimmt, entweicht das Kristallwasser, dann wird Ammoniak und Wasser abgespalten und es bleibt das Metaphosphat zurück.



Bringt man nun an die Probe, am besten solange sie noch warm ist, eine Spur eines Metallsalzes, z. B. etwas Kupfersulfat (vgl. S. 30) und erhitzt im oberen Teil der Flamme oder vor dem Lötrohr im Oxydationsfeuer, bis die Salzprobe völlig von der Perle aufgelöst ist, so erhält man eine blaugrün gefärbte Perle. Das Kupfersulfat geht beim Erhitzen in Kupferoxyd über, und dieses tritt mit dem Metaphosphat in Reaktion.



Erhitzt man die Perle in der Reduktionsflamme, die man entweder mit dem Bunsenbrenner oder mit dem Lötrohr auf die früher angegebene Weise erzeugt, und läßt dann im inneren Flammenraum erkalten, um die noch heiße Perle vor Oxydation zu schützen, so wird durch die Reduktionswirkung das Kupferoxyd zu Metall reduziert, und da dieses in der Perle sich nicht löst, scheidet es sich ab, färbt die Perle rot und macht sie undurchsichtig.

Die Reduktionswirkung, die durch den glühenden Kohlenstoff ausgeübt wird, kann man auch erzielen durch Einbringen eines Reduktionsmittels in die Perle. Man bringe an eine in der Oxydationsflamme erzeugte Kupferperle eine Spur metallischen Zinns und schmelze damit. Es wird auch jetzt eine Abscheidung von rotem, metallischem Kupfer in der Perle eintreten.

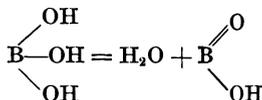
Man stelle noch einige weitere Perlproben mit Eisen-, Chrom- und Kobaltsalz an und beobachte die Färbungen in der Oxydations- und Reduktionsflamme. Will man Perlen als Vergleichsmaterial herstellen und aufbewahren, so schleudert man die Perlen, solange sie noch heiß sind, über einer Porzellanschale durch Aufklopfen mit der den Draht haltenden Hand auf den Tisch vom Draht ab und schmilzt sie in kleine Glasröhrchen ein.

Borax und Borsäure.

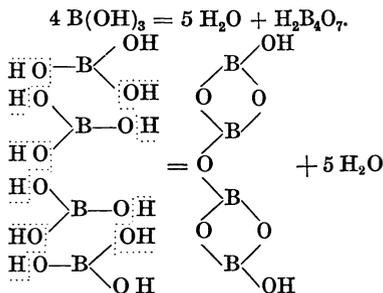
10 g Borax werden in etwa 40 ccm Wasser gelöst und die Lösung wird mit etwas mehr als der berechneten Menge konzentrierter Salzsäure versetzt. Die Borsäure wird in Freiheit gesetzt und scheidet sich in Form glänzender Kristallblättchen ab. Die Kristalle werden abfiltriert und durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt.

Die Borsäure ist, wie aus ihrer geringen Leitfähigkeit hervorgeht, eine sehr schwache Säure. Sie hat die Formel $B(OH)_3$.

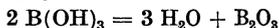
Die Salze der Borsäure leiten sich mit Ausnahme eines Magnesiumsalzes $Mg_3(BO_3)_2$ nicht von der Formel $B(OH)_3$ der Orthoborsäure ab, sondern von einer wasserärmeren Metaborsäure $BO(OH)$, die aus der Orthosäure durch Erhitzen auf 100° entsteht:



Bei stärkerem Erhitzen auf etwa 160° entsteht durch Wasserabspaltung zwischen vier Molekülen der Orthosäure die Tetraborsäure, deren wichtigstes Salz der Borax, das Natriumtetraborat ist, das mit 10 Molekülen Kristallwasser kristallisiert.



Beim Glühen der Orthoborsäure geht schließlich alles Wasser verloren, und es entsteht das Anhydrid B_2O_3 .

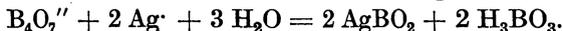


Reaktionen der Borsäure und der Borate.

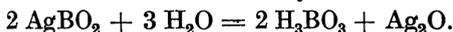
Einen Tropfen Borsäurelösung bringe man auf ein Stückchen blaues Lackmuspapier, einen anderen auf Curcumapapier. Lackmuspapier wird schwach gerötet, Curcumapapier dagegen gebräunt wie von Alkalien. Die Färbung tritt besonders nach dem Trocknen deutlich auf.

Boraxlösung reagiert alkalisch, da der Borax als Salz einer schwachen Säure mit einer starken Base stark hydrolysiert ist.

Silbernitratlösung gibt mit Boraxlösung in der Kälte einen weißen, in der Salpetersäure leicht löslichen Niederschlag von Silberborat:



Beim Kochen wird der Niederschlag braun, da das Silberborat hydrolytisch gespalten wird, wodurch Silberoxyd entsteht:

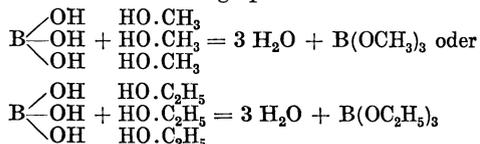


Bariumchlorid fällt aus konzentrierten Lösungen von Boraten weißes, amorphes $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$, löslich in verdünnten Säuren. Im Überschuß des Fällungsmittels sowie in Chlorammoniumlösung ist der Niederschlag wahrscheinlich infolge von Komplexsalzbildung ebenfalls löslich.

Flammenreaktion. Man schmelze ein Körnchen Borax an einen heißen Platindraht an, befeuchte mit konzentrierter Schwefelsäure, um die Borsäure frei zu machen, und bringe die Probe in die Flamme des Bunsenbrenners. Die Flamme wird lebhaft grün gefärbt. Die Reaktion wird noch empfindlicher, wenn man das Borat mit etwas Flußspat mischt, und mit der Mischung in analoger Weise die Probe ausführt. Es bildet sich dann Borfluorid, das die Flamme noch intensiver färbt.

In einem Reagenzglas übergießt man eine Messerspitze voll Borax mit etwa 2—3 ccm Alkohol oder noch besser Methylalkohol, setzt zehn Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zu, erhitzt zum Sieden und entzündet die entweichenden Dämpfe. Es entsteht eine schön grügefärbte Flamme.

Borsäure und Alkohol vereinigen sich zu sogenannten Estern, indem zwischen einem Molekül Borsäure und drei Molekülen Alkohol unter dem Einfluß der konzentrierten Schwefelsäure Wasser abgespalten wird:



Die leicht flüchtigen Borsäureester mischen sich den Alkoholdämpfen bei und färben beim Verbrennen die Flamme grün.

Boraxperlen.

Beim Schmelzen am Platindraht verliert der Borax unter starkem Aufblähen sein Kristallwasser und gibt eine klare Perle, die beim Schmelzen, ebenso wie die Phosphorsalzperle Metalloxyde aufzulösen vermag. Es entstehen dann die Metaborate der betreffenden Metalle, die der Perle charakteristische Färbungen erteilen, z. B.



Man führe in der beim Phosphorsalz beschriebenen Weise mit Kupfer-, Chrom-, Eisen- und Kobaltsalzen Reaktionen in der Boraxperle aus und vergleiche die hier erhaltenen Färbungen mit jenen.

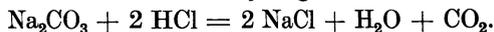
Die Erdalkalien und das Magnesium.

Die Erdalkalien.

Die Elemente Kalzium, Strontium, Barium werden als die Erdalkalimetalle bezeichnet und bilden im Gang der Analyse die Ammonkarbonatgruppe. Die freien Metalle werden am besten elektrolytisch gewonnen. Sie sind schwerer als das Wasser. Sie zersetzen Wasser in der Kälte, aber langsamer als die Alkalimetalle unter Bildung ihrer Hydroxyde. Die Erdalkalihydroxyde sind stark basisch, aber schwerer löslich als die Alkalihydroxyde. Entsprechend ihrer Stellung im periodischen System, in dem sie eine Triade bilden, zeigen sie weitgehende Übereinstimmung in ihrem chemischen Verhalten und sind daher nur schwer zu trennen. Alle drei bilden schwerlösliche Karbonate, Sulfate und Oxalate. Von den Sulfaten ist das Bariumsulfat das schwerlöslichste, das Kalziumsulfat das löslichste, während das Strontiumsulfat in der Mitte steht. Bei den Oxalaten ist umgekehrt die Löslichkeit am geringsten beim Kalzium, am größten beim Barium. Größere Unterschiede, die zur Trennung benutzt werden, bestehen bei den Chromaten. Bariumchromat ist beständig gegen schwache Säuren, wie Essigsäure, während Strontium- und Kalziumchromat in Säure leicht löslich sind. Ferner lösen sich das Nitrat und das Chlorid des Kalziums sowie das Chlorid des Strontiums in Alkohol, während die Bariumsalze in Alkohol unlöslich sind.

Kohlendioxyd und Kalziumchlorid.

Ein Sodakristall wird im Reagenzglas mit verdünnter Salzsäure übergossen. Unter Aufbrausen erfolgt Entwicklung eines farb- und geruchlosen Gases, des Kohlendioxyds gemäß der Gleichung:



Soda ist Natriumkarbonat, d. h. das Natriumsalz der hypothetischen Kohlensäure H_2CO_3 , die in freiem Zustand nicht beständig ist und in das Anhydrid CO_2 und Wasser zerfällt, wenn man sie mit einer stärkeren Säure in Freiheit setzt. Als zweibasische Säure vermag sie zwei Reihen Salze zu bilden. Ein neutrales Salz ist die Soda



ein saures, das sogenannte Natriumbikarbonat,



Die Soda, das wichtigste Karbonat, kristallisiert mit 10 Molekülen Kristallwasser. An der Luft verliert sie mit der Zeit alles Wasser bis auf ein Molekül, sie „verwittert“. Werden Sodakristalle trocken erhitzt, so schmelzen sie zunächst im Kristallwasser, bei stärkerem Erhitzen verdampft dieses, und das Salz mit einem Molekül Kristallwasser scheidet sich ab. Durch energischere Erhitzung wird auch das letzte Wassermolekül ausgetrieben, und es hinterbleibt die „kalzi-

nierte Soda“. Bei Glüh-temperatur schmilzt die Soda schließlich und erstarrt wieder beim Erkalten. Ein Verlust von Kohlendioxyd findet beim Glühen nicht statt, vielmehr sind die Alkalikarbonate beim Glühen völlig beständig.

Ein erbsengroßes Stückchen Marmor übergieße man im Reagenzrohr ebenfalls mit Salzsäure und beobachte die Gasentwicklung; ein zweites Stückchen glühe man einige Zeit auf einem Stück Holzkohle vor dem Gebläse und behandle es nach dem Erkalten ebenfalls im Reagenzrohr mit Salzsäure. Es tritt jetzt keine Gasentwicklung mehr auf.

Marmor ist Kalziumkarbonat, das von der Salzsäure analog wie das Natriumkarbonat zersetzt wird. Beim Glühen geben aber die Karbonate der Metalle, sowie die der Erdalkalien Kalzium, Strontium, Barium mehr oder weniger leicht Kohlendioxyd ab und gehen in die Oxyde über:



In der Technik bezeichnet man diese Operation als Brennen des Kalks und das entstandene Kalziumoxyd als gebrannten Kalk.

Zu einem Stück gebrannten Kalks gebe man einige Kubikzentimeter Wasser. Unter lebhafter Wärmeentwicklung, die so groß ist, daß das überschüssige Wasser verdampft, wird ein Molekül Wasser aufgenommen, und der gebrannte Kalk geht in gelöschten Kalk — Kalziumhydroxyd $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — über.

Ein Löffel gelöschten Kalks werde im Becherglas mit Wasser übergossen und umgerührt. Das Kalziumhydroxyd ist schwerlöslich in Wasser. Die Suspension in Wasser heißt Kalkmilch. Filtriert man vom Ungelösten ab oder gießt nach dem Absitzen klar ab, so erhält man eine stark alkalisch reagierende Lösung von Kalziumhydroxyd in Wasser, das Kalkwasser.

Darstellung von Kohlendioxyd und Kalziumchlorid.

Ein Kolben von 300 ccm Inhalt wird mit einem doppelt durchbohrten Kork versehen, dessen eine Bohrung einen Tropftrichter hält, während durch die andere ein Gasableitungsrohr führt. Das Gasableitungsrohr wird mit einer Waschflasche verbunden, die etwas Wasser enthält, um das Gas von mechanisch mitgerissener Säure zu befreien. Aus der Waschflasche wird das Gas mittels eines rechtwinklig gebogenen Rohres an seinen Bestimmungsort geleitet (Fig. 7).

In den Kolben werden 20 g Marmor in erbsen- bis haselnußgroßen Stücken eingebracht, wobei man den Kolben schief hält und die Marmorstücke an der Wand herabgleiten läßt, um ein Zertrümmern des Kolbens zu vermeiden, und mit 50 ccm Wasser übergossen. Dann wird der Kolben ver-

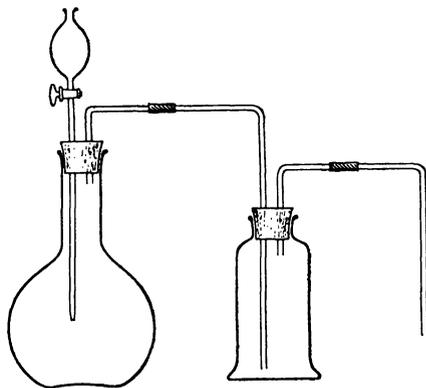
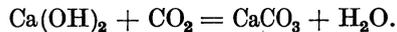


Fig. 7.

Darstellung von Kohlendioxyd.

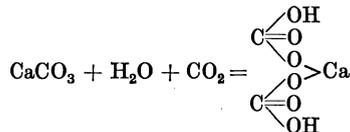
geschlossen, mit der Waschflasche verbunden und auf Dichtigkeit geprüft. Der Tropftrichter wird nun mit 35 g konzentrierter Salzsäure beschickt, die beim Eintropfen die Zersetzung des Karbonats bewirkt. Mittels des Tropftrichterhahns läßt sich die Geschwindigkeit des Zutropfens und damit auch die Gasentwicklung regulieren. In Ermanglung eines Tropftrichters kann auch ein bis auf den Boden des Kolbens reichendes Trichterrohr verwendet werden, durch das die Salzsäure portionsweise zugegeben wird. Das Auffangen des Gases in Zylindern kann durch Luftverdrängung geschehen. Da das Gas etwa andert-halbmal schwerer ist als die atmosphärische Luft, drängt es, wenn es auf den Boden eines Gefäßes geleitet wird, die Luft allmählich heraus und füllt das Gefäß an. Ein brennender Span oder eine Kerze erlischt in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Zylinder, da das Gas die Verbrennung nicht unterhalten kann. Ein Tropfen Kalkwasser, der am Glasstab mit dem Gas in Berührung gebracht wird, trübt sich, da aus Kalziumhydroxyd und Kohlendioxyd unlösliches Kalziumkarbonat entsteht:



Um die Absorption des Kohlendioxyds durch Wasser zu beobachten, füllt man ein enges Reagenzrohr mit dem Gase an, spritzt mit der Spritzflasche etwa 5 ccm Wasser hinein, verschließt mit dem Daumen und schüttelt kräftig. Dann bringt man das mit dem Daumen verschlossene Reagenzrohr mit der Mündung nach unten in Wasser, das sich in einer Schale befindet, und nimmt den Daumen weg. Es steigt dann etwas Wasser in das Reagenzrohr hinein.

In 30 ccm Kalkwasser, die sich in einem kleinen Becherglas befinden, wird Kohlendioxyd eingeleitet. Es entsteht alsbald ein Niederschlag, der sich beim weiteren Einleiten von Kohlendioxyd klar auflöst. Eine Probe der klaren Lösung wird im Reagenzglas gekocht. Der Niederschlag fällt wieder aus.

Beim Einleiten des Kohlendioxyds in Kalkwasser bildet sich zunächst Kalziumkarbonat im Sinne der oben angegebenen Gleichung. Wirkt auf dieses neutrale Salz weiteres Kohlendioxyd in Gegenwart von Wasser ein, so geht es in das saure Karbonat über



Beim Kochen in wässriger Lösung zerfällt das saure Salz wieder, und unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Wasser wird das neutrale Salz zurückgebildet, das sich wieder als Niederschlag abscheidet. In diesem Verhalten des sauren Kalziumkarbonats liegt der Grund für die Bildung des Kesselsteins. Das Quellwasser löst infolge seines Gehaltes an Kohlendioxyd, das aus der Luft stammt, Kalziumkarbonat aus dem Boden auf als saures Karbonat, das dann beim Erhitzen neutrales Karbonat liefert, das sich an den Wänden der Kessel absetzt. Wasser, das einen mehr oder weniger hohen Gehalt an Kalksalzen aufweist, ist ein hartes Wasser, während ein an Kalksalzen armes Wasser als weiches Wasser bezeichnet wird.

Der Inhalt des Kolbens wird nach Beendigung der Versuche mit dem Kohlendioxyd auf Kalziumchlorid verarbeitet. Man erwärmt, wenn

alle Säure eingetroppt ist, den Kolben offen auf dem Drahtnetz bis die Gasentwicklung aufhört, also die Säure völlig umgesetzt ist, und gießt von dem Rückstand ab. Zur Ausfällung der Verunreinigungen von Eisen und Magnesium, die in dem Marmor enthalten sind und mit der Salzsäure in Lösung gehen, wird zu der heißen Flüssigkeit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaktion gegeben und soviel Wasserstoff-superoxyd, daß ein mit dem Glasstab herausgenommener Tropfen auf einem mit Manganchlorür befeuchteten Stück Filtrierpapier einen dunklen Fleck (Mangansuperoxydhydrat) erzeugt. Von dem Niederschlag wird abfiltriert, und das Filtrat wird eingedampft. Die eindampfende Flüssigkeit rührt man mit einem Thermometer um und unterbricht das Eindampfen, wenn das Thermometer auf etwa 130° gestiegen ist. Beim Erkalten an einem kühlen Ort erstarrt dann der Rückstand zu einer Kristallmasse des Salzes $\text{CaCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$.

Der Siedepunkt einer Chlorkalziumlösung steigt mit der zunehmenden Konzentration. Eine Lösung, die auf 100 g Wasser 25 g CaCl_2 enthält, siedet bei 105°. Eine Lösung mit 101 g CaCl_2 auf 100 g Wasser siedet bei 130°. In dem Salz $\text{CaCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ kommen nach der Überlegung

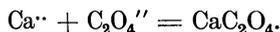
$$111 \text{ g } \text{CaCl}_2 : 108 \text{ g } \text{H}_2\text{O} = x \text{ g } \text{CaCl}_2 : 100 \text{ g } \text{H}_2\text{O}$$

102,7 g CaCl_2 auf 100 g Wasser. Wird also auf 130° eingedampft, so wird gerade so viel Wasser vorhanden sein, als zur Bildung des Salzes mit sechs Molekülen Kristallwasser erforderlich ist.

Die Kristalle werden durch Abpressen auf einem Tonteller von der Mutterlauge getrennt und in gut verschlossenem Gefäß aufbewahrt, da sie an der Luft Feuchtigkeit anziehen und zerfließen. Eine Lösung des Salzes in Wasser kann zur Ausführung der Reaktionen des Kalziumions dienen.

Reaktionen der Kalziumionen.

Ammonoxalat. Die empfindlichste Reaktion auf Kalziumionen ist die Bildung von Kalziumoxalat. 1 ccm Chlorkalziumlösung wird mit Ammonoxalatlösung zusammengebracht. Es fällt ein weißer Niederschlag von Kalziumoxalat:



Der Niederschlag wird auf drei Reagenzgläser verteilt, mit verdünnter Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure versetzt. Die Mineralsäuren lösen den Niederschlag, Essigsäure nicht. Zu der salzsauren oder salpetersauren Lösung gebe man konzentrierte Natriumazetatlösung. Der Niederschlag fällt wieder aus.

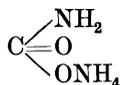
Bei Zuführung von starken Säuren löst sich der Niederschlag von Kalziumoxalat auf durch die Wirkung der Wasserstoffionen, die in die Lösung gebracht werden. Nach der Fällung des Kalziumoxalates besteht ein Gleichgewicht zwischen dem Niederschlag und der bei der großen Schwerlöslichkeit des Niederschlags allerdings kleinen Menge gelösten und daher auch in Kalziumionen und Oxalationen gespaltenen Kalziumoxalates. Wasserstoffionen, die in die Lösung gebracht werden, vereinigen sich mit den Oxalationen zu nichtdissoziierter Oxalsäure und verringern so die Konzentration der Oxalationen. Um den Verlust zu decken, muß Kalziumoxalat aus dem Niederschlag in Lösung gehen, was bei Zusatz genügender Säuremengen schließlich zur völligen Lösung des Niederschlags führen kann. Natriumacetat, das zur mineral-sauren Lösung des Niederschlags gebracht wird, setzt die Konzentration der Wasserstoffionen herab, indem die

Anionen sich mit ihnen zu nicht dissoziierter Essigsäure vereinigen, und schafft so die Bedingungen für die Rückbildung des Oxalats.

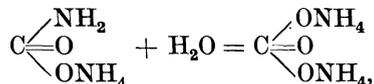
Natronlauge fällt aus Kalziumsalzlösungen Kalziumhydroxyd. Reaktionsgleichung? Der Niederschlag löst sich leicht in Säure auf. Abfiltriert und gegläht verliert er Wasser und geht in das gleiche Produkt über, das auch beim Glühen des Karbonats erhalten wurde, das Kalziumoxyd CaO , im Gegensatz zu den Hydroxyden der Alkalien, aus denen beim Glühen kein Wasser abgespalten wird.

Ammoniak gibt wenn es karbonatfrei ist keine Fällung. Die ammoniakalische Lösung eines Kalksalzes trübt sich beim Stehen an der Luft durch Anziehen von Kohlendioxyd und Bildung von Kalziumkarbonat.

Natrium- oder **Ammoniumkarbonat** geben Fällungen von Kalziumkarbonat. Die Fällung ist namentlich bei letzterem Reagens nur in der Hitze vollständig. Das Ammonkarbonat pflegt meist saures Salz und karbaminsaures Ammonium



zu enthalten. Dieses geht beim Kochen in neutrales Ammonkarbonat über:



ebenso wie das saure Kalziumkarbonat erst in der Hitze zerfällt. Zur Erreichung dieses Effektes genügt kurzes Kochen. Sehr langes Kochen kann schädlich werden, da mit den Wasserdämpfen Ammoniak und Kohlendioxyd verflüchtigt werden, wodurch eine Störung des Gleichgewichts zwischen Niederschlag und Lösung eintreten und eine Auflösung des Niederschlags erfolgen kann.

Den Karbonatniederschlag filtriere man ab, wasche ihn aus und löse ihn in wenig Salpetersäure. Die Lösung wird auf dem Wasserbad zur Staubtrockene verdampft und der Rückstand mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Alkohol und Äther geschüttelt. Es erfolgt Auflösung des Salzes. Ebenso schüttele man eine Probe festen Kalziumchlorids mit 96 %igem Alkohol. Das Salz ist in Alkohol löslich.

Schwefelsäure und Sulfationen fällen aus Kalziumsalzlösungen einen weißen Niederschlag von Kalziumsulfat, $\text{CaSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Reaktionsgleichung? In verdünnten Kalziumsalzlösungen kann die Reaktion ausbleiben, da das Kalziumsulfat bei 18° eine Löslichkeit in Wasser von $\frac{1}{480}$ besitzt. Wesentlich größer ist die Löslichkeit in einer konzentrierten, wässrigen Lösung von Ammoniumsulfat, da hier vielleicht Komplexsalze entstehen.

Man versetze eine Lösung von Kalziumchlorid mit gesättigter Ammonsulfatlösung, bis nichts mehr fällt, filtriere ab und prüfe das Filtrat mit Ammonoxalat.

Das Kalziumsulfat findet sich in der Natur als Mineral. Es wird gewöhnlich als Gips bezeichnet und enthält zwei Moleküle Kristallwasser. Bei mäßigem Erhitzen verliert der Gips einen Teil des Kristallwassers und entspricht dann der Formel $2\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Beim Anrühren mit Wasser nimmt er das verlorene Kristallwasser wieder auf und erhärtet zu einer festen Masse. Bei starkem Erhitzen, über 160° , wird der Gips „totgebrannt“, d. h. er gibt alles Kristallwasser ab und vermag es auch beim Anrühren mit Wasser nicht wieder aufzunehmen.

Natriumphosphat gibt mit neutralen Kalziumsalzlösungen einen Niederschlag von sekundärem Kalziumphosphat, CaHPO_4 . Reaktionsgleichung? Bei Gegenwart von Ammoniak oder Natronlauge fällt das tertiäre Salz $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Reaktionsgleichung? Säuren, selbst Essigsäure lösen die Niederschläge leicht wieder auf, und zwar erfolgt bei geringen Mengen Säure zunächst der Übergang in das lösliche primäre Phosphat $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, durch größere Säuremengen wird die Phosphorsäure aus dem Salz frei gemacht.

Der Übergang vom tertiären zum primären Phosphat vollzieht sich in der Natur im Ackerboden durch das Kohlendioxyd der Luft und die Feuchtigkeit, und als primäres Phosphat wird die Phosphorsäure der Pflanze zugeführt. Bei den künstlichen phosphorsäurehaltigen Düngern erfolgt die Überführung in primäres Phosphat entweder durch Aufschließen des natürlichen Vorkommens von tertiärem Kalziumphosphat mit konzentrierter Schwefelsäure, wie bei der Superphosphatfabrikation, oder sie wird wie bei der Verwendung von Knochenasche und Thomasschlacke ebenfalls durch Kohlendioxyd und Wasser auf dem Acker selbst bewirkt. Bei der Thomasschlacke wird die Umwandlung noch begünstigt durch den Gehalt an Kalziumoxyd, das die Schlacke zu einem feinen Pulver zerfallen läßt und so eine große Angriffsfläche schafft.

Chromate oder Bichromate geben mit Kalziumsalzen keine Fällung.

Flammenreaktion. Am Platindraht in die Flamme des Bunsenbrenners gebracht, geben die Kalziumsalze eine ziegelrote Flammenfärbung und ein charakteristisches Spektrum (vgl. Spektralanalyse).

Strontium.

Eine Lösung von Strontiumnitrat oder Strontiumchlorid werde mit Natronlauge, Ammoniak, Ammonoxalat, Ammonkarbonat und Natriumphosphat zusammengebracht. Es treten die analogen Reaktionen ein wie beim Kalzium. Reaktionsgleichungen?

Schwefelsäure und Sulfationen fällen aus Strontiumsalzlösungen weißes Strontiumsulfat, SrSO_4 . Die Reaktion ist empfindlicher als beim Kalzium, da das Strontiumsulfat nur eine Löslichkeit von $\frac{1}{9300}$ bei 18° besitzt.

Infolge dieser kleineren Löslichkeit des Strontiumsulfats kann Gipswasser aus Strontiumsalzen Strontiumsulfat ausfällen, da die vom Kalziumsulfat in Lösung gesandten Sulfationen sich mit den Strontiumionen zu dem schwerer löslichen Strontiumsulfat vereinigen.

Kaliumchromat fällt aus nicht zu verdünnten, neutralen oder schwach alkalischen Strontiumsalzlösungen Strontiumchromat, SrCrO_4 , das in feinen Nadeln kristallisiert, die sich oft zu Büscheln oder kugelartigen Aggregaten zusammenlagern und unter dem Mikroskop ein charak-

teristisches Bild geben (Figur 8). Aus sehr stark verdünnten Lösungen scheiden sich bei längerem Stehen kurze, dicke, hexagonale Prismen aus,

die weniger charakteristisch sind¹⁾. Man erzeuge die Fällung, bringe mit dem Glasstab einen Tropfen auf einen Objektträger und beobachte die Kristalle unter dem Mikroskop.

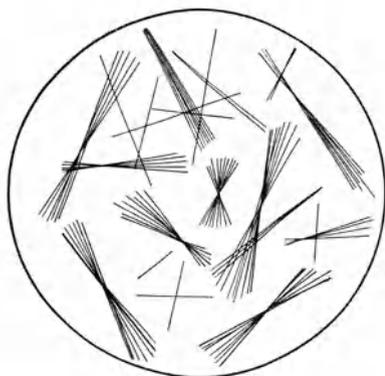


Fig. 8.
Strontiumchromat.

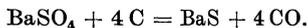
Verhalten gegen Alkohol. In zwei kleinen Erlenmeyerkölbchen übergieße man eine feingepulverte Probe von Strontiumnitrat mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Äther und Alkohol, sowie eine ebenfalls feingepulverte und auf dem Wasserbad getrocknete Probe von Strontiumchlorid mit 96 %igem Alkohol. Das Chlorid ist in Alkohol löslich, wenn auch schwerer als Kalziumchlorid, dagegen ist das Nitrat in der Äther-Alkoholmischung unlöslich.

Flammenreaktion. Strontiumsalze erteilen der Flamme eine karminrote Färbung.

Barium.

*** Darstellung von Chlorbarium aus Schwerspat.** 50 g Schwerspat werden mit 15 g gepulverter Steinkohle gut gemischt und in einen hessischen Tiegel gegeben. Auf die Mischung wird eine dünne Schicht Steinkohlenpulver geschüttet. Der Tiegel wird dann mit dem Deckel bedeckt, 1—2 Stunden in einem Rößlerschen Gasofen oder einem Kohleofen erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Tiegelinhalt fein gepulvert und in 150 g 10%ige Salzsäure eingetragen. Wenn alles eingetragen ist, wird erwärmt, bis der Schwefelwasserstoff entwichen ist, und dann filtriert. Das Filtrat, das alkalisch reagieren soll, wird mit Salzsäure versetzt bis zur sauren Reaktion und zur Kristallisation eingedampft. Sobald aus der heißen Lösung sich Kristalle abzuscheiden beginnen, unterbricht man das Eindampfen und läßt im Erkalten auskristallisieren. Die abgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt, mit der Mutterlauge gewaschen und auf einem Tonteller getrocknet. Sie können zur Ausführung der Reaktionen der Bariumionen dienen.

Schwerspat oder Bariumsulfat, BaSO_4 , wird von Kohle zu Bariumsulfid, BaS , reduziert



Das Bariumsulfid löst sich in Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung zu Bariumchlorid. Bei unzureichenden Salzsäuremengen bleibt ein Teil des Bariumsulfids unzersetzt und gibt beim Erwärmen mit Wasser Bariumsulfhydrat und Bariumhydroxyd



¹⁾ Autenrieth, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. 37, 3883.

wodurch die alkalische Reaktion bewirkt wird, und wodurch die Verunreinigungen des Schwerspats (Eisen, Arsen) ausgefällt werden.

Reaktionen der Bariumionen.

Natronlauge fällt aus nicht zu verdünnten Lösungen der Bariumsalze Bariumhydroxyd aus. Gleichung? Beim Erhitzen löst sich der Niederschlag auf bis auf geringe Mengen von Bariumkarbonat, die der Verunreinigung der Natronlauge mit Karbonat ihre Entstehung verdanken. Aus der, wenn nötig, filtrierten Lösung kristallisiert beim Erkalten das Bariumhydrat mit acht Molekülen Kristallwasser aus. Beim trockenen Erhitzen verliert das Bariumhydroxyd sein Kristallwasser und schmilzt bei Rotglut ohne weitere Wasserabspaltung. Der Übergang von Hydroxyd zu Oxyd erfolgt äußerst schwer und nur in geringem Maße, so daß man das Oxyd gewöhnlich durch Glühen des Nitrats herstellt.

Ammoniak zeigt das gleiche Verhalten wie bei Kalzium und Strontium.

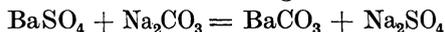
Natrium- oder Ammoniumkarbonat fallen aus Bariumsalzlösungen Bariumkarbonat, das ebenso wie Kalziumkarbonat und Strontiumkarbonat bei Behandlung mit Kohlendioxyd und Wasser als saures Karbonat in Lösung geht. Gleichungen? Im Gegensatz zum Kalziumkarbonat gibt es beim Glühen nur sehr schwer Kohlendioxyd ab, während das Strontiumkarbonat bezüglich seiner Beständigkeit in der Mitte zwischen beiden steht.

Natriumphosphat fällt aus neutralen Bariumsalzlösungen sekundäres Bariumphosphat, BaHPO_4 , (Gleichung?), das ein den beiden anderen Erdalkaliphosphaten gleiches Verhalten zeigt.

Ammonoxalat fällt Bariumoxalat, $\text{Ba}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, das etwas größere Löslichkeit besitzt als die Oxalate des Strontiums und Kalziums, und von heißer Essigsäure in Lösung gebracht wird. Gleichungen?

Schwefelsäure und Sulfate. Die empfindlichste Reaktion auf Bariumionen, die auch in sehr großer Verdünnung noch eintritt, ist die Fällung mit Sulfationen als Bariumsulfat, das bei einer Löslichkeit von $\frac{1}{385\,000}$ in Wasser von 18° als praktisch völlig unlöslich bezeichnet werden kann. Säuren lösen das Bariumsulfat ebenfalls nicht auf.

Um Bariumsulfat in Lösung zu bringen, muß es aufgeschlossen werden, was entweder durch Reduktion zu Sulfid geschieht oder durch Überführung in Karbonat durch Schmelzen mit Soda oder einem Gemisch aus molekularen Mengen Soda und Pottasche. Kochen mit Sodaauslösung, wobei die anderen Erdalkalisulfate in Karbonate übergehen, bewirkt nur in ganz geringem Maße eine Umwandlung des Bariumsulfats in Karbonat, da das nach der Gleichung



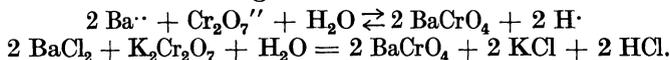
entstehende Alkalisulfat schon bei geringer Konzentration auf das Bariumkarbonat in dem der Gleichung entgegengesetzten Sinne einwirkt. Durch Schmelzen mit der fünffachen Menge Soda oder Soda-Pottasche-Gemisch wird die völlige Umsetzung erzwungen, und die Schmelze enthält wasserlösliches Alkalisulfat und Bariumkarbonat. Sie wird zuerst

mit Wasser ausgelaugt zur völligen Entfernung des Sulfates, da dieses beim Lösen des Bariumkarbonats in Säure sofort wieder eine Rückbildung von Bariumsulfat veranlassen würde, und dann kann das zurückgebliebene und abfiltrierte Bariumkarbonat in Salzsäure oder Salpetersäure gelöst werden.

Kieselfluorwasserstoffsäure, H_2SiF_6 , fällt weißes kristallinisches Kieselfluorbarium, BaSiF_6 , schwer löslich in Wasser und verdünnten Säuren (Unterschied von Strontium- und Kalziumsalzen).

Kaliumchromat fällt aus neutralen Bariumsalzlösungen gelbes Bariumchromat, BaCrO_4 . Gleichung? Man verteile den Niederschlag auf drei Reagenzgläser und prüfe sein Verhalten gegen Salpetersäure, Salzsäure und Essigsäure. In den starken Mineralsäuren ist das Bariumchromat löslich, in der schwachen Essigsäure nicht.

Kaliumbichromat gibt in neutralen Bariumsalzlösungen nur unvollständige Fällungen von Bariumchromat, da die freiwerdende Säure lösend auf den Niederschlag wirkt:



Man gebe zu heißer Bariumchloridlösung soviel Kaliumbichromatlösung, daß kein Niederschlag mehr damit entsteht und filtriere ab. Zu dem Filtrat setze man Natriumazetatlösung hinzu. Es fällt noch ein weiterer Niederschlag von Bariumchromat aus. Durch den Zusatz von Natriumazetat wird durch Herabsetzung der Konzentration der Wasserstoffionen die Säurewirkung so stark abgeschwächt, daß der Niederschlag nicht mehr davon beeinflußt wird.

Da Strontiumsalze auch in schwach saurer Lösung nicht von Chromaten gefällt werden, so kann man durch Fällen mit Chromat in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Natriumazetat Barium von Strontium trennen.

Verhalten gegen Alkohol. In Alkohol oder im Äther-Alkoholgemisch sind die Bariumsalze unlöslich.

Flammenreaktion. Bariumsalze färben die Flamme grün.

Löslichkeitsprodukt.

Durch konzentrierte Salzsäure oder Salpetersäure wird aus Bariumsalzlösungen Bariumchlorid oder Bariumnitrat abgeschieden. Die Niederschläge lösen sich bei Wasserzusatz leicht wieder auf. Dieses Verhalten ist zu beachten beim Nachweis der Schwefelsäure mit Bariumchlorid. Zur Prüfung des gefällten Niederschlags auf Löslichkeit in diesen Säuren dürfen nur verdünnte Säuren benutzt werden, da die konzentrierten Säuren aus dem Reagens die betreffenden Bariumsalze abscheiden.

Das Eintreten dieser Erscheinung ist eine Folge davon, daß durch den Zusatz der Säuren das Löslichkeitsprodukt ihrer Bariumsalze überschritten wird.

Zwischen den Ionen und dem nichtgespaltenen Anteil eines in Lösung befindlichen Elektrolyten besteht nach dem Massenwirkungsgesetz (S. 21) ein Gleichgewicht, das durch die Gleichung

$$\frac{a \cdot b}{c} = K$$

dargestellt wird, in der a und b die Konzentration der Ionen, c die Konzentration des nichtdissoziierten Anteils und K die Dissoziationskonstante bedeutet. Formt man die Gleichung um in

$$a \cdot b = c \cdot K,$$

so drückt sie aus, daß das Produkt aus den Konzentrationen der Ionen eines Elektrolyten gleich ist dem Produkt aus der Konzentration des nichtdissoziierten Anteils und der Dissoziationskonstante.

Wird ein Salz in Wasser gelöst, so wächst, solange die Lösung noch festes Salz aufzunehmen vermag, die Konzentration des ungespaltenen Anteils und, da das Salz dissoziiert, auch die Größe des Produktes aus den Konzentrationen der Ionen. Vermag die Lösung nichts mehr aufzunehmen, ist sie also bei der gegebenen Temperatur gesättigt, so haben beide Größen ihren maximalen Wert erreicht. Es besteht dann, wenn die Konzentrationen in der gesättigten Lösung mit a_1 , b_1 , c_1 bezeichnet werden, die Beziehung

$$a_1 \cdot b_1 = c_1 \cdot K = L.$$

Die Größe L ist dann das sogenannte Löslichkeitsprodukt. Sie ist einerseits gleich dem Produkt aus den Konzentrationen der Ionen einer gesättigten Lösung, andererseits gleich dem Produkt aus Dissoziationskonstante und nichtdissoziiertem Anteil. Die Konzentration des nichtgespaltenen Anteils eines Elektrolyten hat bei der gleichen Temperatur gesättigt, so haben jeweils die gleiche Größe. Die Konzentration der einzelnen Ionen braucht nicht immer die gleiche zu sein, da nur das Produkt aus den Konzentrationen den bestimmten Wert hat, der gleich ist dem Produkt aus Dissoziationskonstante und Konzentration des nicht dissoziierten Elektrolyten. Es kann also das Löslichkeitsprodukt auch so gebildet werden, daß die Konzentration des einen Ions groß, die des anderen dagegen klein ist.

Ist das Löslichkeitsprodukt eines Stoffes groß, so bezeichnet man den Stoff als leichtlöslich, ist es klein, als schwerlöslich. Treffen in einer Lösung die Ionen eines Salzes in solchen Mengen zusammen, daß das Produkt aus ihren Konzentrationen größer wird als das Löslichkeitsprodukt des betreffenden Salzes, so ist die Lösung übersättigt, und das Salz scheidet sich in fester Form ab.

Setzt man zu einer Bariumchloridlösung konzentrierte Salzsäure hinzu, so wird dadurch die Konzentration der Chlorionen in der Lösung so groß, daß das Produkt aus der Konzentration der Bariumionen und der Chlorionen das Löslichkeitsprodukt des Bariumchlorids überschreitet, und eine Abscheidung von festem Bariumchlorid erfolgen muß.

Wird zu einer Bariumsulfatlösung Schwefelsäure oder ein Sulfat gebracht, so wird schon bei sehr geringer Konzentration der Sulfationen, wie sie z. B. im Gipswasser oder in einer Strontiumsulfatlösung herrscht, und auch bei sehr geringer Konzentration der Bariumionen das außerordentlich kleine Löslichkeitsprodukt des Bariumsulfates überschritten, und Bariumsulfat fällt aus, woraus sich die große Empfindlichkeit der Reaktion zwischen Bariumionen und Sulfationen erklärt.

Wird ein Überschuß von Sulfat angewendet, so wird die Fällung vollständiger sein, als bei gerade ausreichender Sulfatmenge. Da die Lösung, aus der der Niederschlag fällt, gesättigt ist mit Bariumsulfat, so enthält sie auch so viel Barium- und Sulfationen, als dem Löslichkeitsprodukt des Bariumsulfates entspricht. Ist die Menge der Sulfationen groß, so muß die der Bariumionen sehr klein sein, also ist das Barium so gut wie vollständig gefällt.

Es ergibt sich aus diesen Gesetzmäßigkeiten die praktische Regel, analytische Fällungen mit einem Überschuß des Fällungsmittels vorzunehmen, wenn dieses nicht in anderem Sinne mit dem Niederschlag reagiert. Außerdem läßt sich daraus der Satz herleiten, daß die Löslichkeit eines Elektrolyten herabgesetzt wird, wenn ein anderer Elektrolyt, der ein gleiches Ion bildet, in die Lösung gebracht wird.

Man stelle sich in drei Reagenzgläsern gesättigte Lösungen von Kochsalz, Kaliumchlorid und Kaliumchlorat her. Beim Zusammenbringen von Kaliumchloratlösung und Kochsalzlösung tritt kein Niederschlag ein, wohl aber wenn die beiden Lösungen von Kaliumchlorid

und Kaliumchlorat miteinander vereinigt werden. Sollte sich der Niederschlag nicht sofort abscheiden, sondern eine übersättigte Lösung entstehen, so leite man die Kristallisation durch Reiben mit dem Glasstab ein.

Spektralanalyse.

Wird Licht, das von einem glühenden flüssigen oder festen Stoff ausgeht, durch ein Prisma zerlegt, so entsteht ein kontinuierliches Spektrum, da diese Stoffe im glühenden Zustande weißes Licht, das Strahlen aller Wellenlängen enthält, aussenden. Glühende Gase oder Dämpfe dagegen geben Licht, das nur Strahlen einzelner Wellenlängen und bei der Zerlegung durch ein Prisma ein diskontinuierliches Spektrum liefert. Bei diesen diskontinuierlichen Spektren unterscheidet man Linienspektren und Bandenspektren. Ein Linienspektrum besteht aus hellen, scharf begrenzten, durch dunkle Zwischenräume getrennten Linien,

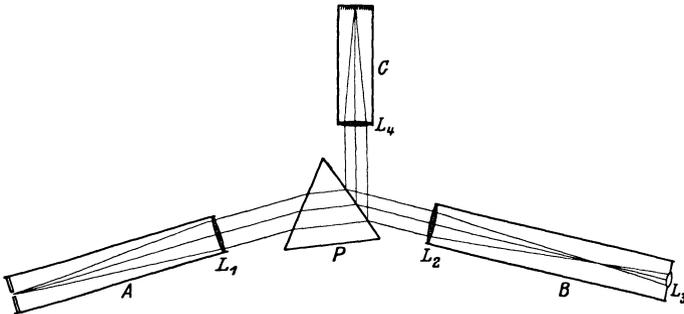


Fig. 9.

Schematische Darstellung des Strahlengangs im Spektralapparat.

während ein Bandenspektrum breitere Streifen zeigt, die eine unscharfe Begrenzung haben.

Zur Beobachtung der Spektren dient der von Bunsen und Kirchhoff konstruierte Spektralapparat (Fig. 9). Er besteht aus einem Prisma, einem Spaltrohr oder Kollimatorrohr, aus einem Fernrohr und einem Skalenrohr.

Das Spaltrohr A trägt an einen Ende einen verschiebbaren Verschluss, der sich spaltförmig öffnet, und enthält eine Linse L_1 , die so angeordnet ist, daß ihr Abstand vom Spalt gleich ihrer Brennweite ist. Die Strahlen, die von dem beleuchteten Spalt ausgehen und die Linse passieren, gehen daher parallel weiter. Sie werden in dem Prisma P in die einzelnen Farben zerlegt und gelangen in das Fernrohr B. Hier vereinigt sie die Objektivlinse L_2 zu reellen farbigen Bildern des Spaltes, die durch das Okular L_3 , das wie eine Lupe wirkt, betrachtet werden.

Das Skalenrohr C trägt an einer im Rohr verschiebbaren Hülle eine auf Glas geritzte Skala, die sich im Brennpunkt einer am anderen Ende des Rohrs sitzenden Linse L_4 befindet, und ist so angeordnet, daß

die aus der Linse austretenden Strahlen von der Prismenfläche in das Fernrohr hineingespiegelt werden und gleichzeitig mit den Strahlen, die das Prisma passiert haben, in das Auge gelangen. Dadurch wird bewirkt, daß man bei beleuchteter Skala auf dem Spektrum die Teilung der Skala sieht.

Prisma und Spaltrohr stehen bei den im Laboratorium gebräuchlichen Apparaten meist in fester Stellung gegeneinander und zwar so, daß Lichtstrahlen mittlerer Wellenlänge im Minimum der Ablenkung durch das Prisma hindurchgehen. Oft sind auch der Spaltverschluß und die Skala in den Rohren fest angebracht, so daß sie ein für allemal in den Brennpunkten der Linsen stehen.

Apparate, bei denen das nicht der Fall ist, bedürfen vor dem Gebrauch einer Einstellung. Diese beginnt mit der Einstellung des Fernrohrs auf unendlich, oder, was dasselbe bedeutet, auf parallele Strahlen.

Das Fernrohr wird dazu aus dem Apparat herausgeschraubt und auf einen mindestens 30 m entfernten Gegenstand scharf eingestellt. Nachdem das eingestellte Fernrohr wieder in den Apparat eingesetzt ist, beleuchtet man den Spalt mit einfarbigem Licht, am besten mit Natriumlicht (Sodaperle am Platindraht in der Bunsenflamme) und verschiebt den Spaltverschluß so lange, bis man das gelbe Spaltbild deutlich mit scharf begrenzten Rändern in dem Fernrohr sieht. Dann wird die Skala mit einer Gasflamme oder mit einer Glühlampe beleuchtet und ebenfalls so gestellt, daß Teilung und Zahlen zugleich mit dem Spaltbild scharf und deutlich im Fernrohr erscheinen. Gleichzeitig reguliert man die Spaltbreite und damit die Breite der Natriumlinie so, daß sie etwa die Breite eines Skalenteils deckt.

Zur Erzeugung der bei der Analyse benutzten Spektren dient meist die Flamme des Bunsenbrenners, in der die Substanz, die man an einem feinen Platindraht einführt, vergast wird. Der Brenner muß dabei so gestellt werden, daß das Licht des blauen inneren Flammenkegels nicht in den Apparat fällt, weil es das sogenannte Swan-Spektrum erzeugt und die Beobachtungen stört. Ferner darf der die Substanz tragende Draht nicht vor die Spaltöffnung kommen, da er als fester Körper ein kontinuierliches Spektrum gibt.

Bequem ist in vielen Fällen die Benutzung von Spektralbrennern. Von den zahlreichen Modellen solcher Apparate sollen hier nur zwei möglichst einfache, wie sie von Beckmann und von Riesenfeld konstruiert worden sind, berücksichtigt werden. Bei diesen Brennern wird die Substanz in Lösung angewandt, und in der Substanzlösung eine Gasentwicklung hervorgerufen. Von

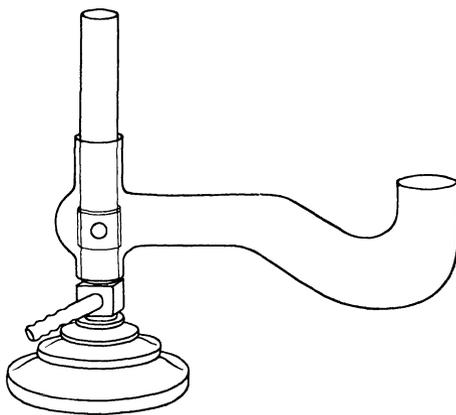


Fig. 10.
Spektralbrenner nach Beckmann.

dem aus der Lösung sich entwickelnden Gase werden Flüssigkeitströpfchen mitgerissen und in die Flamme geführt, wo dann die Vergasung erfolgt.

Bei dem in Fig. 10 dargestellten Spektralbrenner von Beckmann wird die Lösung in ein besonders geformtes Glasgefäß gegeben und dieses, wie aus der Figur ersichtlich, vor den Luftlöchern eines Bunsenbrenners angebracht. Entwickelt man in der Lösung durch Zugabe eines Körnchens verkupferten Zinks und einiger Tropfen Salzsäure Wasserstoff, so reißt er aus der Flüssigkeit Tröpfchen mit, die zusammen mit dem Wasserstoff von der dem Leuchtgas zuströmenden Luft mitgenommen und in die Flamme gebracht werden.

Noch einfacher ist die Versuchsanordnung bei Verwendung eines Brenners, bei dem die Luftzufuhr von unten erfolgt. Die Lösung der Untersuchungssubstanz kommt dann in eine flache Kristallisierschale, die zwischen drei Korkstopfen steht, die mit Siegellack auf ein Brettchen aufgeklebt sind. Die Gasentwicklung in der Substanzlösung wird wieder durch Zink und Salzsäure bewirkt, und der Brenner wird auf die Korkstopfen über die Kristallisierschale gestellt, so daß der von dem Wasserstoff mitgerissene Flüssigkeitsnebel in die Brennröhre eingesogen und der Flamme zugeführt wird.

Bei dem von Riesenfeld konstruierten Brenner wird die Lösung elektrolysiert. Durch die dabei auftretende Gasentwicklung werden Teilchen der Flüssigkeit mitgerissen und gelangen in das verbrennende Gas-Luftgemisch des Brenners.

Außer dem Bunsenbrenner werden auch der elektrische Lichtbogen oder der Induktionsfunke zur Erzeugung von Spektren benutzt. Da in manchen Fällen das Spektrum von der Höhe der Temperatur abhängig ist, so muß bei der Beschreibung der Spektren angegeben werden, ob es sich um Flammenspektren, Bogenpektren oder Funkenspektren handelt.

Die Aufzeichnung der beobachteten Spektren geschieht am besten nach der Methode von Bunsen. Man benutzt dazu Millimeterpapier, auf dem man die Skala abträgt, und zeichnet die Linien an den Stellen ein, die den Teilstrichen entsprechen, bei denen sie auf der Skala des Apparates beobachtet wurden. Die Lichtstärke einer Linie wird in der Zeichnung durch ihre Höhe angedeutet. Die hellste Linie eines Spektrums wird am höchsten gezeichnet und nach ihr richtet sich die Höhe der anderen Linien. Als Grundlage kann man die Lichtstärke der Natriumlinie benutzen, die man 10 mm hoch zeichnet, und durch Vergleich mit ihr die Höhe anderer Spektrallinien bemessen. Die Breite der Linien wird so gezeichnet, wie sie im Apparat auf der Skala erscheint. Die scharf begrenzten Linien eines Spektrums werden in der Zeichnung mit senkrecht abfallenden Begrenzungslinien wiedergegeben, mit schrägen Begrenzungslinien zeichnet man die unscharf begrenzten Banden ein.

Sollen die Ablesungen auf der Skala eines Apparates auf Wellenlängen bezogen werden, so muß der Apparat zuvor geeicht werden. Man wählt dazu eine Anzahl Spektrallinien von genau bekannter Wellenlänge und bestimmt ihre Lage auf der Skala des Apparates. Die beobachteten Skalenteile trägt man auf der Abszisse, die zugehörige Wellenlänge auf der Ordinate eines Koordinatensystems ein, wobei man als Koordinatenanfangspunkt die Wellenlänge 400 und den Skalenteil 5 wählt. Die Punkte, die man so erhält, werden miteinander verbunden, und so entsteht eine Kurve, die nun für alle Skalenteile die zugehörigen Wellenlängen abzulesen erlaubt. Zur Eichung kann man folgende Spektrallinien verwenden:

K_{α}	mit der Wellenlänge	768,2	$\mu\mu$
L_{α}	„ „ „	670,8	„
H _{rot}	„ „ „	656,3	„
Na	„ „ „	589,3	„
H _{blau}	„ „ „	486,1	„
H _{violett}	„ „ „	434,1	„

Die Flammenspektren der Alkalien. Die Alkalisalze dissoziieren bei der Temperatur der Bunsenflamme vollständig, so daß man bei ihnen das Spektrum des Metaldampfes beobachtet.

Am leichtesten ist das Spektrum des Natriums zu beobachten. Es zeigt bei den gewöhnlichen Spektroskopen eine gelbe Linie von der Wellenlänge 589,3 $\mu\mu$, die in Apparaten mit starker Dispersion in zwei

Linien zerlegt wird. Für die Analyse ist die spektralanalytische Reaktion des Natriums, die noch Millionstel eines Milligramms, also unwägbar Mengen, nachzuweisen gestattet, zu empfindlich.

Das Kaliumspektrum zeigt eine rote Linie von der Wellenlänge 768,2 $\mu\mu$. Daneben erscheint noch eine zweite mit der Wellenlänge 404,5 $\mu\mu$, die aber nur bei recht hoher Flammentemperatur gut zu sehen ist. Man beobachtet sie am besten, wenn man die Reaktion mit Salpeter oder Kaliumchlorat ausführt, da diese Salze Sauerstoff abgeben und dadurch die Flammentemperatur steigern.

Für das Lithiumspektrum ist eine rote Linie von der Wellenlänge 670,8 $\mu\mu$ charakteristisch.

Die Flammenspektren der Erdalkalien sind vorwiegend Oxydspektren, da die Erdalkalisalze flüchtiger Säuren durch den Wasserdampf der Flamme rasch in Oxyde übergeführt werden. Chloride geben im ersten Augenblick ein Chloridspektrum, das von dem Oxydspektrum etwas verschieden ist, sehr bald aber erscheint das Oxydspektrum, da das Chlorid leicht in Oxyd und Salzsäure zerfällt. Eine Dissoziation bis zum Metall findet nur sehr schwer statt, so daß Linien, die dem Spektrum des Metaldampfs zukommen, im Flammenspektrum der Erdalkalien nur in ganz geringem Maße auftreten. Wird Salzsäuregas in die Flamme eingeführt, so kann der Übergang des Chloridspektrums in Oxydspektrum verhindert oder sogar das Oxydspektrum in das Chloridspektrum zurückverwandelt werden. Am bequemsten läßt sich dies erreichen, wenn man Stäbchen von Salmiak, die man von einem größeren Stück geschmolzenen Salmiaks abspaltet, in die Flamme unter die Substanzprobe hält. Der Salmiak zerfällt nach der Gleichung



und die freiwerdende Salzsäure führt das Oxyd in das Chlorid über.

Die Spektren, die von den Flammen der Spektralbrenner erhalten werden, sind meist Chloridspektren, da auch hier durch die von dem Gas mitgerissene Flüssigkeit Salzsäure in die Flamme kommt.

Bei Erdalkalisalzen schwer flüchtiger Säuren (Schwefelsäure, Kieselsäure, Phosphorsäure) kann die Flammenfärbung meist nicht direkt beobachtet werden, sondern erst nach Überführung in die Chloride. Genügt mehrmaliges Befeuchten der Probe mit Salzsäure oder Erhitzen in der Reduktionsflamme und nachheriges Befeuchten mit Salzsäure nicht, so muß die Probe aufgeschlossen werden. Sie wird dazu mit der fünffachen Menge wasserfreier Soda gemischt, und das Gemisch wird in einer engen Spirale, die man aus einem Platindraht wickelt, im Brenner erhitzt. Die Schmelze wird nach dem Erkalten auf dem Uhrglas mit Wasser befeuchtet und zerdrückt. Das entstandene Erdalkalikarbonat wird mehrmals mit heißem Wasser dekantiert zur Entfernung des Alkalisulfats und schließlich mit einigen Tropfen Salzsäure in das Chlorid übergeführt.

Kalziumspektrum. Das Oxydspektrum zeigt zwei Banden, je eine im Rot (622 $\mu\mu$) und Grün (555 $\mu\mu$), sowie eine blaue Linie, die dem Metaldampf zukommt und schwer zu beobachten ist. Im Chloridspektrum sind die gleichen Linien zu beobachten. Sie zeigen nur eine etwas schärfere Begrenzung.

Strontiumspektrum. Charakteristisch ist für das Strontiumoxydspektrum eine orange Bande (602 $\mu\mu$) und eine blaue Linie (461 $\mu\mu$). Daneben etwa 5—6 rote Banden. Im Chloridspektrum verliert die orange Linie etwas an Helligkeit, während eine etwas weiter links liegende (635 $\mu\mu$) an Lichtstärke gewinnt. Außerdem treten noch zwei rote Linien (660 $\mu\mu$ und 673 $\mu\mu$) auf.

Bariumspektrum. Im Oxydspektrum treten besonders vier grüne Banden (554—510 $\mu\mu$) hervor, die charakteristisch sind. Daneben lassen sich auch rote Banden beobachten. Die Umwandlung des Oxydes in das Chlorid, die durch Einbringen von Salmiak beim Barium viel leichter erfolgt als bei den anderen Erdalkalien, ist schon direkt an der Farbe der Flamme, die von Gelbgrün in ein reines Grün übergeht zu erkennen. Das Spektrum zeigt nun drei charakteristische grüne Linien (524 $\mu\mu$, 514 $\mu\mu$, 531 $\mu\mu$). Die roten Banden fehlen im Chloridspektrum, so daß man damit Verunreinigungen von Kalzium und Strontium, bei denen das Chloridspektrum helle rote Linien aufweist, besonders leicht erkennen kann.

Magnesium.

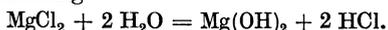
*** Darstellung des Metalls durch Elektrolyse.** Das Metall wird am besten nach einer Vorschrift von Gorup Besanez gewonnen.

Als Elektrolysiergefäß dient eine Tonpfeife, durch deren Stiel ein Eisendraht (Stricknadel) als Kathode hindurch geführt wird. Zur Elektrolyse wird eine konzentrierte Lösung von 20 g kristallisiertem Magnesiumchlorid, 7,5 g Kaliumchlorid, 3 g Ammoniumchlorid auf dem Wasserbad eingedampft und der Rückstand im Tiegel über dem Gebläse geschmolzen. Die Schmelze wird in den angewärmten Pfeifenkopf gegossen und durch eine kleine Flamme im Fluß erhalten. Als Anode wird ein Kohlenstäbchen verwendet, das in die im Kopf befindliche Schmelze eintaucht. Die Zersetzung wird durch einen Strom von 5—8 Ampère bewirkt. Nach etwa halbstündiger Versuchsdauer unterbricht man den Strom, läßt erkalten und zerschlägt den Pfeifenkopf mit der Schmelze. Die kleinen Metallkugeln, die sich an der Kathode abgeschieden haben, werden mit Wasser von der anhängenden Salzkruuste gereinigt.

Ein Kügelchen werde auf dem Nickelspatel in der Flamme erhitzt. Es verbrennt mit glänzendem Licht, indem es sich mit dem Sauerstoff der Luft verbindet und in MgO Magnesiumoxyd übergeht.

Man prüfe das Verhalten des Metalls gegen kochendes Wasser und gegen Säuren.

Magnesium zersetzt bei Siedetemperatur das Wasser und gibt eine langsame Wasserstoffentwicklung. Säuren lösen Magnesium leicht auf. In den Salzen ist das Magnesium stets zweiwertig. Die Salze flüchtiger Säuren zeigen beim Kochen mit Wasser hydrolytische Spaltung, da die flüchtige Säure mit den Wasserdämpfen weggeht. So hinterbleibt beim Eindampfen einer Magnesiumchloridlösung schließlich ein in Wasser unlöslicher Rückstand, da Salzsäure abgespalten wird im Sinne der Gleichung



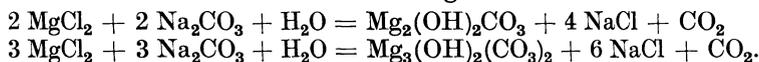
Reaktionen des Magnesiumions.

Natronlauge fällt aus Magnesiumsalzlösungen einen weißen Niederschlag von Magnesiumhydroxyd, $Mg(OH)_2$. Gleichung? Der Niederschlag ist in Säure leicht löslich. Man füge zu einer Magnesiumhydroxydfällung tropfenweise verdünnte Salzsäure und schüttele nach dem jedesmaligen Zusatz gut um, bis der Niederschlag sich gerade auflöst. Die Lösung wird dann noch schwach alkalisch reagieren, also Hydroxylionen enthalten neben Magnesiumionen, ohne daß ein Niederschlag entsteht. Es folgt daraus, daß für die völlige Fällung des Magnesiumhydroxyds ein Überschuß von Hydroxylionen erforderlich ist, wie ihn nur eine starke Base zu geben vermag.

Bariumhydroxyd wirkt analog wie Natriumhydroxyd. Es wird dann zur Fällung verwendet, wenn ein Fällungsmittel gebraucht wird, dessen Überschuß sich leicht wieder aus der Lösung entfernen läßt.

Zur Reaktion mit Bariumhydroxydlösung verwende man eine Magnesiumchloridlösung, da Magnesiumsulfatlösung eine Fällung von Bariumsulfat bewirken würde.

Sodalösung fällt aus Magnesiumsalzlösungen ein basisches Karbonat von wechselnder Zusammensetzung.

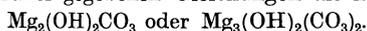


Durch das freiwerdende Kohlendioxyd bildet sich nebenher auch noch in kleinen Mengen saures Magnesiumkarbonat, so daß die Fällung erst in der Hitze vollständig wird. Beim Glühen verliert der Karbonatniederschlag, die *Magnesia alba*, Kohlendioxyd und Wasser und geht in Magnesiumoxyd, MgO , die *Magnesia usta*, über.

Ammoniak fällt Magnesiumsalze nur unvollständig, infolge der geringer Konzentration der Hydroxylionen. Wird der Magnesiumsalzlösung vor der Zugabe von Ammoniak Chlorammonium zugesetzt, so unterbleibt die Fällung vollständig.

Zur Fällung des Niederschlages $Mg(OH)_2$ ist es erforderlich, daß sein Löslichkeitsprodukt (vgl. S. 51) erreicht wird, wozu aber eine bestimmte Konzentration der Hydroxylionen nötig ist. Bringt man durch Chlorammonium eine große Menge von NH_4 -Ionen in die Lösung, so wird die Dissoziation des ohnehin schon wenig gespaltenen Ammoniumhydroxyd so stark zurückgedrängt (vgl. S. 22), daß die Konzentration der von ihm gelieferten Hydroxylionen nicht mehr zur Bildung des Löslichkeitsproduktes des Magnesiumhydroxyds ausreicht. Umgekehrt löst Chlorammonium die Magnesiumhydroxydniederschläge wieder auf. Ein Teil der aus dem Chlorammonium stammenden Ammoniumionen vereinigt sich mit einem Teil der Hydroxylionen, die in geringer Menge von dem Magnesiumhydroxydniederschlag in Lösung geschickt werden, zu Ammoniumhydroxyd. Dadurch wird das Gleichgewicht zwischen Niederschlag und Lösung gestört, und es müssen neue Hydroxylionen von dem Niederschlag gebildet werden, was gleichbedeutend mit einer Auflösung des Niederschlages ist.

Die Reaktion zwischen Magnesiumionen und Karbonationen wird in analoger Weise durch die Gegenwart von Ammonsalzen beeinflusst. Der Niederschlag hat nach den früher gegebenen Gleichungen die Zusammensetzung



Sein Löslichkeitsprodukt wird also gebildet aus den Konzentrationen der Ionen Mg'' , OH' und CO_3'' . Wenn die Konzentration der Hydroxylionen durch die

Gegenwart der Ammoniumionen auf ein Minimum verringert wird, so kann dieses Löslichkeitsprodukt nicht erreicht werden, und die Fällung unterbleibt. Auf einen bereits gefällten Karbonatniederschlag muß das Ammonsalz in derselben Weise wirken, wie auf einen Hydroxydniederschlag. Ammonkarbonat vermag daher in Gegenwart auch nur geringer Ammonsalzmengen Magnesiumsalze nicht zu fällen, ein Unterschied gegenüber den Salzen des Kalziums, Strontiums und Bariums, der zur Trennung dieser Gruppe vom Magnesium benutzt wird.

Natriumphosphat. Charakteristisch für das Magnesium und zur Identifizierung geeignet ist die Fällung als Ammonmagnesiumphosphat. Zu einer Lösung von Magnesiumchlorid gebe man Ammoniak bis zum deutlich auftretenden Geruch und so viel Chlorammonium, daß der entstandene Niederschlag wieder in Lösung geht. Alsdann setze man Natriumphosphatlösung zu. Es fällt ein Niederschlag von der Formel $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$, der unter dem Mikroskop charakteristische Kristallformen zeigt.

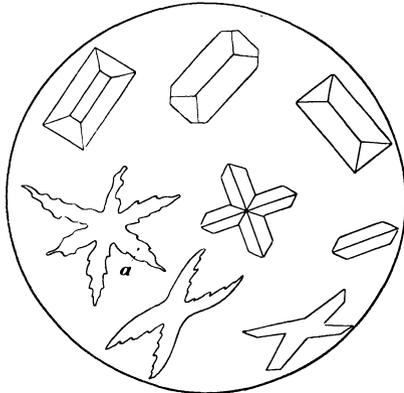
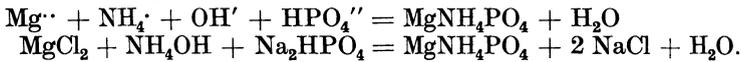
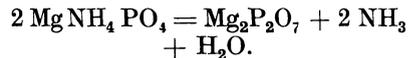


Fig. 11.

Magnesiumammoniumphosphat.
a Wachstumsform.

Das Chlorammonium erscheint nicht in der Gleichung, da es nur dazu dient, den Magnesiumhydroxydniederschlag in Lösung zu bringen. Die Kristallform des Niederschlags (Fig. 11) läßt sich besonders gut beobachten, wenn in einen Tropfen Magnesiumsalzlösung, der sich auf einem Objektträger unter dem Mikroskop befindet, ein kleines Körnchen Phosphorsalz gebracht wird.

Beim trockenen Erhitzen spaltet das Ammoniummagnesiumphosphat Ammoniak und Wasser ab und gibt Magnesiumpyrophosphat $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.



Trockene Reaktionen. Magnesiumsalze geben keine Flammenfärbung. Das Sulfat gibt am Platindraht in der Reduktionsflamme oder auf der Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, keine Heparreaktion, sondern hinterläßt ebenso wie die Magnesiumsalze flüchtiger Säuren einen Rückstand von Magnesiumoxyd. Mit Soda gemischt am Platindraht oder auf der Kohle erhitzt sowie am Kohlesodastäbchen gibt es dagegen die Heparreaktion.

Bei der Reduktion geht das Magnesiumsulfat zunächst in Sulfid über, das gleich weiter in Schwefeldioxyd und Magnesiumoxyd zerfällt. Kleine Mengen von Sulfid, die sich bei der Reduktion intermediär bilden, werden durch den Wasserdampf der Flamme in Magnesiumoxyd und Schwefelwasserstoff gespalten, da das Magnesiumsulfid gegen Wasser sehr unbeständig ist, so daß schließlich nur Magnesiumoxyd zurückbleibt. Durch den Zusatz von Soda entsteht dagegen Schwefelnatrium, und die Heparreaktion tritt auf.

Die Elemente der Schwefelammoniumgruppe.

A. Die Erdmetalle.

Zu den Erdmetallen zählen das Aluminium und das Chrom, daneben die Elemente der seltenen Erden. Die Sulfide dieser Elemente sind gegen Wasser unbeständig. Sie werden von Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung als Hydroxyde gefällt und gehören analytisch in die Schwefelammoniumgruppe.

Aluminium.

In einigen Reagenzgläsern werden Aluminiumspäne mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure übergossen. Mit Salzsäure erfolgt lebhaft Gasentwicklung, Schwefelsäure reagiert langsamer, Salpetersäure fast gar nicht.

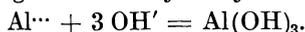
Aluminium bildet Salze, in denen es als dreiwertiges Kation auftritt. Beim Eindampfen der wässrigen Lösungen erleiden die Salze, und zwar namentlich die der schwachen und der flüchtigen Säuren, hydrolytische Spaltung.

Das Sulfat des Aluminiums bildet mit den Sulfaten der Alkalimetalle und des Ammoniums Doppelsalze, die Alaune, z. B. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 24 \text{H}_2\text{O}$, Kalialaun. Die Bildung der Alaune erfolgt leicht, wenn die aus der Formel berechneten Mengen Aluminiumsulfat und Alkalisulfat in heiß gesättigten Lösungen zusammengebracht werden.

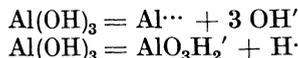
Reaktionen des Aluminiumions.

Natronlauge. Eine Lösung von Kalialaun werde tropfenweise mit Natronlauge versetzt. Es entsteht ein Niederschlag, der sich im Überschuß des Fällungsmittels wieder löst. Ebenso leicht löst sich der Niederschlag in verdünnter Säure.

Aluminiumionen reagieren mit Hydroxytionen nach der Gleichung



Das Aluminiumhydroxyd verhält sich gegen starke Säuren wie eine Base, gegen starke Basen wie eine Säure:



Nach der ersten Gleichung erfolgt die Lösung in Säure, die mit ihren Wasserstoffionen die Hydroxytionen bindet und ein Aluminiumsalz gibt. Nach der zweiten Gleichung tritt die Lösung in überschüssiger Lauge ein, die das Wasserstoffion wegnimmt und ein wasserlösliches

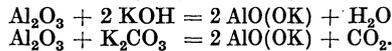
Aluminat bildet. Die Lösungen der Aluminate enthalten die Ionen $\text{AlO}_3\text{H}_2'$, ferner $\text{AlO}_3\text{H}''$ und schließlich AlO_3''' . Da das Aluminiumhydroxyd nur schwach sauren Charakter hat, wiegt das Ion $\text{AlO}_3\text{H}_2'$ vor. Die Aluminate entstehen auch beim Zusammenbringen von Aluminiummetall mit starken Basen, wie Kali oder Natron.

Man übergieße Aluminiumspäne mit konzentrierter Natronlauge und leite die Reaktion durch leichtes Erwärmen ein. Das Metall löst sich unter Wasserstoffentwicklung. Man kann daher das Aluminium zur Reduktion mit naszierendem Wasserstoff in alkalischer Lösung verwenden.

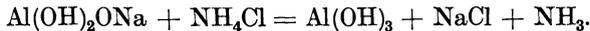
Beim trockenen Erhitzen spaltet das Aluminiumhydroxyd stufenweise Wasser ab, wobei zunächst Hydroxyde von der Formel $(\text{OH})_2\text{Al}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_2$ und $\text{Al} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$ entstehen, und geht schließlich in das Oxyd Al_2O_3 über.

Verbindungen dieser Zusammensetzung finden sich auch in der Natur. Das Hydroxyd $\text{Al}(\text{OH})_3$ ist der Hydrargyllit, $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_4$ ist der Bauxit, und $\text{Al} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$ ist der Diaspor. Das wasserfreie Oxyd findet sich als Korund, Saphir, Rubin und Schmirgel.

Wird beim Trocknen das Oxyd längere Zeit scharf geglüht oder gar geschmolzen, so ist es nachher in Säuren und Alkalien unlöslich. Zur Lösung muß es dann aufgeschlossen werden, entweder durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Alkali oder durch Schmelzen mit Alkali oder Alkalikarbonat. Das saure schwefelsaure Alkali wandelt das Oxyd in Sulfat um, wirkt also wie Schwefelsäure bei sehr hoher Temperatur; Alkali oder Alkalikarbonat geben mit dem Oxyd ein Aluminat von der Formel $\text{AlO}(\text{OK})$ oder $\text{AlO}(\text{ONa})$



Ammoniak fällt aus Aluminiumsalzlösungen ebenfalls Aluminiumhydroxyd. Gleichung? Das gefällte Hydroxyd löst sich nur spurensweise in überschüssigem Ammoniak, da dieses zu schwach basisch ist, und wird durch Fortkochen des Ammoniaks aus der Lösung wieder abgeschieden. Aus Aluminaten kann deshalb das Aluminium durch Kochen mit Salmiak gefällt werden.



Rascher wird derselbe Effekt durch Ansäuern der Aluminatlösung mit Salzsäure und nachherige Fällung mit Ammoniak erreicht.

In verdünnten Lösungen erfolgt die Fällung der Tonerde mit Ammoniak oft unvollständig und bleibt auch mitunter ganz aus, weil die Tonerde Neigung zeigt, kolloidale Lösungen zu bilden.

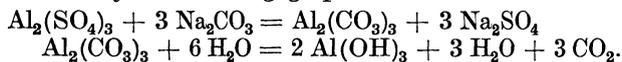
Kolloidale oder Pseudolösungen oder Hydrosole sind Suspensionen eines Stoffes, der in feinsten Verteilung in der Flüssigkeit enthalten ist. Gegenüber echten Lösungen zeigen sie in ihrem Verhalten wesentliche Unterschiede. Zunächst sind sie nicht optisch klar, sondern erscheinen im auffallenden Licht, oder, wenn ein Lichtstrahl hineinfällt, opalisierend. Der Gefrierpunkt oder der Siedepunkt des Lösungsmittels erleidet kaum eine Veränderung, was bei echten Lösungen in erheblichem Maße der Fall ist. Schließlich diffundieren normal gelöste Stoffe in erheblichem Maße durch tierische Membranen oder Pergamentpapier, wodurch Kolloide zurückgehalten werden. Infolge ihrer geringen Größe lassen sich die suspendierten Stoffpartikelchen nicht direkt durch Filtration von der Lösung trennen, sondern sie

müssen zuvor ausgeflockt, oder koaguliert, oder in Hydrogele übergeführt werden. Es geschieht dies durch Kochen, durch Zugeben von Elektrolyten, oder durch Hindurchleiten eines elektrischen Stromes, wobei die Kolloide an einer der beiden Elektroden ausgeflockt werden.

Mitunter nehmen die gelatinösen Hydroxydniederschläge beim Kochen eine kleisterähnliche Beschaffenheit an und verstopfen die Filterporen, so daß die Filtration nur sehr träge vonstatten geht. Dem Übelstand kann abgeholfen werden durch Zugabe von zerfasertem Filtrierpapier.

Ein Stück quantitatives Filtrierpapier wird in einem kleinen Erlenmeyer mit heißem Wasser heftig geschüttelt, bis das Papier völlig zu Brei geworden ist. Der Filterfaserbrei wird zu dem zu filtrierenden Niederschlag hinzugebracht und einmal damit aufgekocht. Die Fasern lagern sich dann zwischen die einzelnen Partikel des Niederschlags und lockern ihn auf.

Natriumkarbonat fällt aus Aluminiumsalzlösungen Aluminiumhydroxyd, da das Aluminiumkarbonat unbeständig ist und von Wasser unter Kohlendioxydentwicklung gespalten wird.



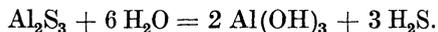
Der Vorgang läßt sich auch so auffassen, daß die Sodalösung infolge hydrolytischer Spaltung Hydroxylionen enthält, die mit dem Aluminiumion sich vereinigen.



Bariumkarbonat verhält sich analog. Weil das Bariumkarbonat sehr wenig löslich ist, wird eine Aufschlammung von festem Bariumkarbonat in Wasser verwendet. Da bei Verbrauch des anfänglich gelösten Bariumkarbonats neue Mengen des festen Stoffs in Lösung gehen, wird die Umsetzung schließlich doch vollständig.

Man fälle eine Lösung von Aluminiumchlorid mit Bariumkarbonat. Der Niederschlag besteht aus Aluminiumhydroxyd und überschüssigem Bariumkarbonat.

Schwefelammonium fällt Aluminiumionen nicht als Sulfid, sondern als Hydroxyd, da das Sulfid mit Wasser in ähnlicher Weise zerfällt wie das Karbonat.



Auf trockenem Wege läßt sich das Sulfid durch direkte Vereinigung der Komponenten darstellen.

1,8 g Aluminiumpulver werden mit 3,2 g Schwefelblumen innig gemischt und das Gemisch in einen kleinen Porzellantiegel eingefüllt. In das Gemisch wird ein Stückchen Magnesiumband eingesteckt und angezündet. Die Reaktion ist so lebhaft, daß mitunter der Tiegel durchgeschmolzen wird. Das gebildete Aluminiumsulfid übergieße man im Reagenzrohr mit Wasser. Es erfolgt stürmische Schwefelwasserstoffentwicklung.

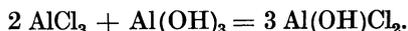
Natriumazetat. Beständiger als Sulfid und Karbonat ist das Azetat des Aluminiums, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$. Erst beim Erwärmen seiner ver-

dünnten Lösung erfolgt die hydrolytische Spaltung, die zunächst ein basisches Azetat $\text{Al}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ liefert, das noch löslich ist, dann ein schwerlösliches zweifach basisches Azetat $\text{Al}(\text{OH})_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ und schließlich bei starker Verdünnung das Hydroxyd $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Man versetze eine verdünnte Aluminiumsalzlösung mit Natriumazetat und erwärme zum Sieden.

Besonders glatt erfolgt die Fällung mit Natriumazetat, wenn man nicht von neutralen, sondern von basischen Aluminiumsalzen ausgeht, weil dann sofort Gelegenheit zur Bildung des basischen Azetats gegeben ist. Basische Aluminiumsalze erhält man leicht, wenn in der Lösung des neutralen Salzes Aluminiumhydroxyd aufgelöst wird.

Zu einer Aluminiumchloridlösung gebe man tropfenweise Soda-lösung. Jeder Tropfen bewirkt die Ausfällung einer kleinen Menge Aluminiumhydroxyd, das sich in dem überschüssigen Chlorid löst nach der Gleichung



Sobald der Hydroxydniederschlag bestehen bleibt, hört man mit dem Sodazusatz auf, bringt den Niederschlag durch drei Tropfen Essigsäure in der Kälte wieder in Lösung, versetzt mit Natriumazetat, verdünnt und kocht. Der Niederschlag besteht aus Aluminiumhydroxyd und aus basischem Aluminiumazetat $\text{Al}(\text{OH})_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$, dessen Menge um so geringer ist, je verdünnter die Lösung war. Die Fällung ist vollständig, so lange die Flüssigkeit heiß ist, beim Erkalten löst sich der Niederschlag zum Teil wieder auf.

Natriumphosphat fällt aus der Lösung eines Aluminiumsalzes neutrales Aluminiumphosphat, AlPO_4 . Gleichung? Der Niederschlag werde auf zwei Reagenzröhrchen verteilt und mit Säure und Natronlauge behandelt. In Mineralsäuren löst sich der Niederschlag, in Essigsäure ist er unlöslich. In Natronlauge löst er sich ebenfalls unter Bildung von Aluminat und Natriumphosphat. Gleichung? Aus der alkalischen Lösung fällt Chlorbariumlösung die Phosphorsäure als tertiäres Bariumphosphat, so daß sie auf diese Methode vom Aluminium getrennt werden kann.

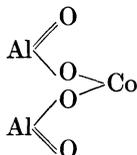
Durch organische Verbindungen, die mehrere Hydroxylgruppen im Molekül haben, wie Weinsäure, Zucker, Zitronensäure, Glycerin werden die Fällungen als Hydroxyd oder Phosphat verhindert. Das Aluminiumion tritt mit den organischen Substanzen zu einem Komplexion zusammen, auf das die angeführten Reagentien nicht einwirken. Um bei Gegenwart solcher organischer Hydroxylverbindungen normale Fällungsreaktionen zu erhalten, ist es erforderlich, diese durch Glühen zu zerstören und den Glührückstand mit Säure aufzunehmen. Wenn durch zu heftiges Glühen das Aluminiumsalz in unlösliches Oxyd übergegangen ist, wird der Rückstand mit saurem schwefelsaurem Alkali aufgeschlossen.

Mit **Ferrocyankaliumlösung** geben Aluminiumsalzlösungen keinen Niederschlag.

Trockene Reaktionen. Auf der Kohle vor dem Lötrohre geben Aluminiumsalze weißes unschmelzbares Aluminiumoxyd. Wird dieses mit verdünnter Kobaltnitratlösung befeuchtet und abermals geglüht,

so entsteht eine blaugefärbte Masse, die als Thénards Blau bezeichnet wird.

Schöner als auf der Kohle erhält man die Reaktion auf der weißen Asche eines quantitativen Filters. Ein kleines quantitatives Filter wird mit der Lösung des Aluminiumsalzes, der man einige Tropfen Kobaltnitratlösung zugesetzt hat, getränkt und verascht. Es wird dazu entweder mit einer Tiegelzange gehalten oder zusammengefaltet und mit einem Platindraht umwickelt. Nach dem langsamen Verkohlen wird kräftig erhitzt, bis die Asche völlig weiß gebrannt ist, und auf ihr die Blaufärbung deutlich hervortritt. Die blaugefärbte Verbindung ist ein Kobaltaluminat, dem die Formel



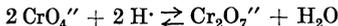
zukommt. Bei beiden Ausführungsmethoden ist ein Überschuß von Kobaltnitrat zu vermeiden, da dieses Salz beim Glühen schwarzes Kobaltoxyduloxyd liefert, das die blaue Farbe verdecken kann.

Chrom.

Das Chrom zeigt in seinen Verbindungen wechselnde Valenz. Es existieren mehrere Salzreihen, die sich von verschiedenen Oxydationsstufen herleiten. Das Oxyd des zweiwertigen Chroms CrO ist unbekannt, das zugehörige Hydroxyd Cr(OH)₂ ist die Basis der Chromosalze. Diese sind sehr wenig beständig und gehen leicht in die Salze des dreiwertigen Chroms über. Sie sind daher analytisch wenig interessant. Das Azetat und das Chlorür werden in der Gasanalyse in saurer Lösung als Absorptionsmittel für Sauerstoff benutzt.

Wichtiger sind die Chromisalze, denen das Oxyd Cr₂O₃ und das Hydroxyd Cr(OH)₃ zugrunde liegt. Die festen Salze sind grün oder violett gefärbt, ihre Lösungen zeigen bei Zimmertemperatur blauviolette, beim Sieden grüne Farbe, eine Erscheinung, die auf der Bildung verschieden zusammengesetzter Komplexionen beruht. Das Chromisulfat bildet ebenso wie das Aluminiumsulfat Doppelsalze mit den Sulfaten der Alkalien und des Ammoniums, die man als Chromalaune bezeichnet.

Derivate des Oxydes CrO₃, des Chromsäureanhydrides, sind die gelbgefärbten Chromate. In ihnen ist das Chrom ein Bestandteil des Anions CrO₄^{''}. Da dieses Anion nur in alkalischer Lösung beständig ist und in saurer Lösung entsprechend der Gleichung



in das Bichromation Cr₂O₇^{''} übergeht, so entstehen aus den Chromaten beim Ansäuern die rotgelben Bichromate, die aber die gleichen Reaktionen geben, da nach der obigen Gleichung in wässriger Lösung stets ein Gleichgewicht zwischen den beiden Ionen besteht.

Die höchste Wertigkeitsstufe erreicht das Chrom in der wenig beständigen Überchromsäure H₃CrO₈, in der es wahrscheinlich siebenwertig auftritt.

Reaktionen der Chromionen.

Natronlauge. Zu einer Lösung von Chromalaun Cr₂(SO₄)₃·K₂SO₄ + 24 H₂O gebe man tropfenweise Natronlauge. Es fällt ein Niederschlag von Chromihydroxyd Cr(OH)₃ aus. Gleichung?

Der Niederschlag werde auf zwei Reagenzgläser verteilt und auf sein Verhalten gegen Säure und überschüssige Lauge untersucht. Starken Säuren gegenüber zeigt der Niederschlag basischen Charakter und löst sich unter Rückbildung von Chromisalz. Natronlauge löst das Chromhydroxyd ebenfalls auf, da es starken Basen gegenüber sauren Charakter zeigt und mit ihnen Salze gibt, die Chromite heißen. Die Chromitlösungen enthalten neben den Ionen CrO_3''' und $\text{CrO}_3\text{H}''$ in überwiegender Maße die Ionen $\text{CrO}_3\text{H}_2'$, da das Chromhydroxyd nur sehr schwach sauer ist. Aus dem gleichen Grunde lassen auch die Chromitlösungen beim Kochen in verdünnter und nicht zu stark alkalischer Lösung das Chromhydroxyd wieder ausfallen, da in der Hitze hydrolytische Spaltung eintritt. Gleichung?

Ammoniak fällt ebenfalls Chromhydroxyd aus Chromisalzlösung. Gleichung? Das Hydroxyd ist nicht ganz unlöslich im Fällungsmittel, sondern gibt bei einem starken Überschuß des Fällungsmittels, rötlich gefärbte Lösungen, die Ammoniumchromite oder vielleicht komplexe Chromammoniumverbindungen enthalten. Durch Erwärmen der Lösung bis zum Verschwinden des überschüssigen Ammoniaks läßt sich das Hydroxyd wieder abscheiden.

Beim Trocknen verliert das Hydroxyd zunächst ein Molekül Wasser und gibt $\text{Cr} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$. Bei stärkerem Erhitzen entsteht das Oxyd Cr_2O_3 , das ebenso wie das Aluminiumoxyd durch starkes Glühen unlöslich in Säure wird und ebenso wie dieses aufgeschlossen werden kann.

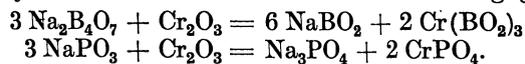
Natriumkarbonat. Gegen Sodalösung zeigen die Chromisalze das gleiche Verhalten wie die Aluminiumsalze. Der Niederschlag ist in der Kälte kohlen säurehaltig, geht aber in der Wärme in reines Hydroxyd über. Auch Bariumkarbonat fällt Chromhydroxyd aus den Lösungen der Chromisalze, doch ist die Fällung oft nicht ganz vollständig. Gleichung?

Natriumazetat fällt neutrale Chromisalzlösungen nicht, im Gegensatz zu den Aluminiumsalzen. Basische Salze (erhalten durch Zutropfen von Soda bis zum bleibenden Niederschlag in der beim Aluminium beschriebenen Weise) werden unvollständig gefällt.

Ammoniumsulfid fällt Chromhydroxyd, da das Sulfid ebenso wie das des Aluminiums gegen Wasser nicht beständig ist. Gleichung?

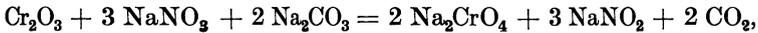
Organische Hydroxylverbindungen verhindern die Hydroxydfällungen ebenso wie bei den Aluminiumsalzen. Zur Erreichung normaler Fällungsbedingungen zerstört man die organischen Stoffe durch Glühen, nimmt mit Säure auf oder schließt das zurückbleibende Chromoxyd, wenn nötig, auf.

Trockene Reaktionen der Chromisalze. Chromisalze und auch andere Chromverbindungen färben die Boraxperle oder die Phosphorsalzperle sowohl im Oxydations- wie im Reduktionsfeuer smaragdgrün.



Chromschmelze. Eine zweite Reaktion, die noch charakteristischer ist, beruht auf der Oxydation der Chromverbindungen durch

Soda und Salpeter im Schmelzfluß. Die Reaktion, bei der die Chromverbindungen zu Chromaten oxydiert werden nach der Gleichung:



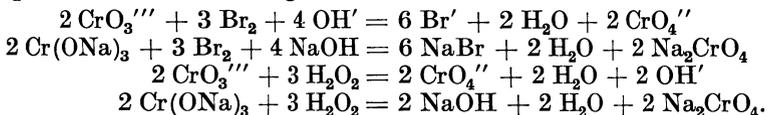
kann auch zur Aufschließung des durch Glühen unlöslich gewordenen Chromoxyds dienen.

Man schmelze auf einem Platinblech je eine Messerspitze kalzinierter Soda und Salpeter zusammen, gebe zur Schmelze eine Spur Chromoxyd oder ein Körnchen Chromisalz und erhitze abermals. Es entsteht eine intensiv gelbe Schmelze.

Chromate und Bichromate.

Chromate und Bichromate entstehen durch Oxydation der Chromsalze. Oxydation in alkalischer Lösung führt zu den Salzen der Chromsäure, den Chromaten.

Zu einer Chromalaunlösung gebe man soviel Natronlauge, daß sich der zuerst fallende Niederschlag von Chromhydroxyd wieder auflöst. Die Lösung verteile man auf zwei Reagenzgläser, gebe zu dem einen Teil Bromwasser, zum anderen Wasserstoffsuperoxyd und erwärme zum Sieden. Es entstehen rein gelb gefärbte Lösungen von Natriumchromat, entsprechend den Gleichungen:



Werden die alkalischen Chromatlösungen mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, so schlägt die gelbe Farbe in rotgelb um, und es entsteht, da die freie Chromsäure nicht beständig ist, sondern aus zwei Molekülen einmal Wasser abspaltet, die Pyrochromsäure, $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, beziehungsweise eines ihrer Salze. Die Oxydation der Chromverbindungen in saurer Lösung, die direkt zu der Pyrochromsäure und ihren Salzen führt, ist nur schwierig zu bewirken und erfordert die stärksten Oxydationsmittel wie konzentrierte Salpetersäure und Kaliumchlorat.

* **Darstellung von Chromsäureanhydrid.** Aus der Pyrochromsäure kann durch einen Überschuß von konzentrierter Schwefelsäure ein weiteres Molekül Wasser abgespalten werden, so daß das Chromtrioxyd, das Anhydrid der Chromsäure, resultiert.

Man löst 20 g Natriumbichromat in 50 ccm Wasser und filtriert die Lösung in eine Porzellanschale. Unter Umrühren gießt man langsam etwa fünfmal soviel konzentrierte Schwefelsäure hinzu, als theoretisch erforderlich ist. Aus der heißen Mischung kristallisiert beim Erkalten das Chromsäureanhydrid in kleinen roten Nadelchen aus. Die Kristalle werden auf einem gehärteten Filter abgesaugt und auf Ton getrocknet.

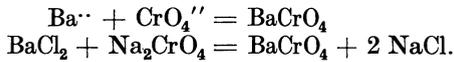
Eine kleine Menge des trockenen Präparates werde im Reagenzrohr erhitzt. Es geht alsbald in grünes Chromoxyd über.

Eine andere Probe presse man auf einem Stückchen Tonteller recht gut ab. Auf das völlig trockene Präparat gieße man aus einem Reagenzglas (nicht aus der Vorratsflasche!) einen Kubikzentimeter Alkohol

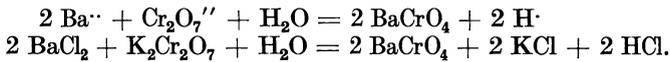
oder Äther. Es erfolgt Oxydation unter Entflammung, und auf dem Tonteller bleibt grünes Chromoxyd zurück.

Bei den Fällungsreaktionen geben Chromate und Bichromate die gleichen Niederschläge von unlöslichen Chromaten.

Chlorbarium fällt aus neutralen Chromatlösungen gelbes Bariumchromat:



Der Niederschlag ist löslich in Salzsäure und Salpetersäure, nicht aber in Essigsäure. Beim Zusammenbringen von Bichromatlösungen mit Bariumchlorid kann daher nur unvollständige Fällung eintreten, da bei der Reaktion Säure frei wird (vgl. S. 50).

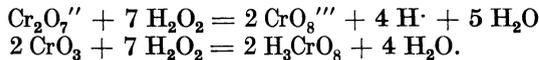


Merkuronitrat fällt aus den Lösungen beider Salzreihen Merkurochromat, unlöslich in verdünnter Salpetersäure. Beim Glühen geht der Niederschlag in Chromoxyd über, Salzsäure zerlegt ihn in Quecksilberchlorür und Pyrochromsäure. Gleichung?

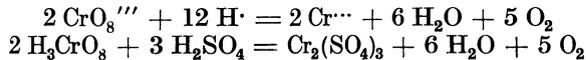
Bleiazetat fällt Chromat- und Bichromationen als Bleichromat, PbCrO_4 , unlöslich in Essigsäure und Salzsäure, löslich in Salpetersäure. Gleichung?

Silbernitrat fällt aus Chromatlösungen und Bichromatlösungen rotbraunes Silberchromat, Ag_2CrO_4 , löslich in Salpetersäure und in Ammoniak. Silberbichromat, $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, entsteht nur, wenn ein großer Überschuß von Kaliumbichromat mit Silbernitrat gefällt wird, unter besonderen Versuchsbedingungen ¹⁾.

Wasserstoffsuroxyd. Eine sehr empfindliche und charakteristische Reaktion auf Chromate beruht auf der Oxydation zu Überchromsäure mit Wasserstoffsuroxyd in saurer Lösung entsprechend der Gleichung:



Da die Überchromsäure leicht wieder zerfällt im Sinne der Gleichungen:



so verschwindet die anfangs auftretende Blaufärbung rasch wieder. Wird aber die Überchromsäure sofort mit Äther ausgeschüttelt, so hält sie sich in der Ätherlösung einige Zeit unzersetzt.

Eine ganz verdünnte Lösung von Kaliumbichromat werde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther überschichtet. Dann gebe man einige Tropfen Wasserstoffsuroxyd zu und schüttele sofort kräftig durch. Die Überchromsäure löst sich im Äther und färbt ihn tiefblau, während die wässrige Schicht durch das gleichzeitig entstandene Chromsalz eine grüne Färbung annimmt.

¹⁾ Autenrieth, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. 35, 2057.

Reduktion der Chromate.

Ebenso leicht wie Chromisalze in Chromate übergehen, erfolgt auch der umgekehrte Vorgang, der Übergang von Chromat oder Bichromat zu Chromisalz. Die Chromate und Bichromate sind daher kräftige Oxydationsmittel.

Zink. In eine mit Schwefelsäure angesäuerte Kaliumbichromatlösung werfe man ein Stück Zink ein. Unter Wasserstoffentwicklung löst sich das Zink, und die rotgelbe Farbe des Bichromats geht in Grün über.



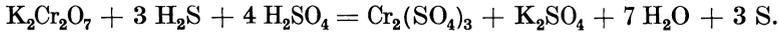
Schweflige Säure wird von Bichromatlösung zu Schwefelsäure oxydiert, und es entsteht grünes Chromisalz.



Alkohol. Eine mit Schwefelsäure angesäuerte Bichromatlösung werde mit einem Kubikzentimeter Alkohol gekocht. Der Alkohol wird zu Aldehyd oxydiert, den man an seinem äpfelartigen Geruch erkennt, und aus dem Bichromat wird grünes Chromisalz.



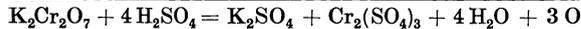
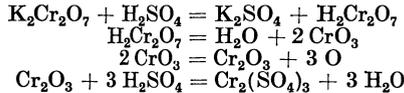
Schwefelwasserstoff. Wird Schwefelwasserstoff in eine angesäuerte Lösung von Kaliumbichromat geleitet, so scheidet sich Schwefel aus, und die Lösung färbt sich grün:



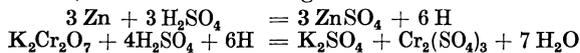
Leitet man Schwefelwasserstoff in eine alkalische Chromatlösung, oder versetzt man eine Chromatlösung mit Schwefelammonium, so wird das durch die Reduktion entstandene Chromisalz als Hydroxyd gefällt.

Die Reaktionsgleichungen für diese Oxydationen lassen sich am einfachsten entwickeln durch Zurückgehen auf die Anhydridformel der Chromsäure.

Dann ist:



Aus einem Molekül Kaliumbichromat werden also drei Atome Sauerstoff für Oxydationszwecke verfügbar. Die erste Reaktion, die Einwirkung von naszierendem Wasserstoff, würde sich daher folgendermaßen aufstellen lassen:



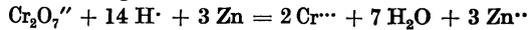
oder zusammen $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 7 \text{H}_2\text{SO}_4 + 3 \text{Zn} = 3 \text{ZnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 7 \text{H}_2\text{O}$.

Werden bei der Formulierung des Übergangs von Bichromat zu Chromisalz nur die an der Reaktion beteiligten Ionen berücksichtigt, so ergibt sich die Gleichung

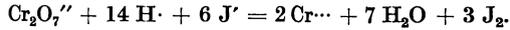


Wenn also aus einem Bichromation zwei Chromiionen entstehen, so werden jeweils sechs positive elektrische Ladungen verfügbar für Oxydationszwecke. Denn in weiterem Sinne beruht die Oxydation nicht nur auf der Aufnahme von Sauerstoff oder der Abgabe von Wasserstoff, sondern auf der Aufnahme positiver Ladungen und der Abgabe negativer Ladungen. Das Bichromation kann also oxydierend wirken, wenn Stoffe oder Ionen zugegen sind, die positive Ladungen aufnehmen können, oder bei Gegenwart negativ geladener Ionen, denen ihre Ladung entzogen werden kann. Bei der oben formulierten Reaktion mit Zink und

Schwefelsäure nimmt das elektrisch neutrale Zink die positiven Ladungen auf entsprechend der Gleichung

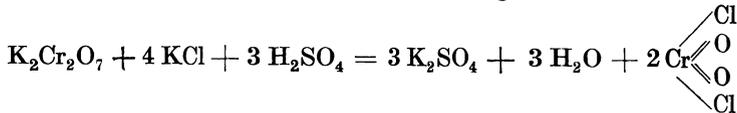


Als Beispiel für den Ausgleich negativer Ladungen eines Ions diene die Reaktion zwischen angesäuertem Bichromat und Jodkaliumlösung, bei der Jodausscheidung erfolgt:



* **Darstellung von Chromylchlorid.** 5 g Kaliumbichromat und 5 g Kaliumchlorid werden innig zusammengerieben und fein gepulvert in eine kleine Retorte eingefüllt. Die Mischung wird mit 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen und das Chromylchlorid auf dem Sandbade abdestilliert. Es ist eine dunkelrotbraune, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Eine Probe des Destillats bringe man mit Natronlauge zusammen. Es entsteht eine gelbe Lösung von Natriumchromat.

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Durch Natronlauge wird das Säurechlorid in das Salz der Säure und Natriumchlorid gespalten:



B. Die Eisengruppe.

In diese Gruppe gehören die Elemente Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel und Zink. Sie bilden Sulfide, die gegen Wasser beständig, in verdünnten Säuren aber löslich sind. Sie werden daher von Schwefelwasserstoff aus alkalischer Lösung als Sulfide gefällt.

Mangan.

Vom zweiwertigen Mangan leiten sich ab das Manganoxydul, MnO , und die blaßrot gefärbten Manganosalze, deren Lösung das Ion Mn^{2+} enthält. Sie sind die beständigsten von den Salzen, in denen das Mangan als Kation auftritt. Die ihnen zugrunde liegende Base $\text{Mn}(\text{OH})_2$ zeigt geringere Beständigkeit und wird durch den Sauerstoff der Luft oxydiert.

Umgekehrt ist es bei den Manganisalzen, den Derivaten des dreiwertigen Mangans. Hier ist die Base $\text{Mn}(\text{OH})_3$ beständig, die Salze neigen zum Übergang in Manganosalze.

Vierwertig ist das Mangan in dem Dioxyd MnO_2 , das unter dem Namen Pyrolusit oder Braunstein als Mineral vorkommt. Salze mit Säuren werden von diesem Oxyd nicht gebildet, dagegen aber ein Hydrat, $\text{MnO}(\text{OH})_2$, das schwach saure Eigenschaften hat und mit Metallen Salze gibt, die Manganite, die das Anion MnO_3^{2-} enthalten.

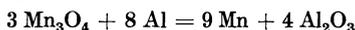
Mit steigender Wertigkeit wächst die Neigung zur Bildung von Salzen, in denen das Mangan Bestandteil des Anions ist. So ist das Oxyd MnO_3 mit sechswertigem Mangan das theoretische Anhydrid einer sehr unbeständigen Säure, H_2MnO_4 , der Mangansäure, deren Salze die grüingefärbten, ebenfalls wenig beständigen Manganate sind.

Siebenwertig schließlich ist das Mangan in dem wenig beständigen Übermangansäureanhydrid Mn_2O_7 , dessen Hydrat die Übermangansäure, HMnO_4 , etwas weniger leicht zerfällt. Sie ist tief violettrot gefärbt, und die gleiche Farbe zeigen ihre Salze, die Permanganate, die recht beständig sind.

* **Aluminothermische Darstellung des Manganmetalls.** 320 g gepulverter Braunstein werden zur Überführung in Manganoxyduloxyd in einem hessischen Tiegel etwa eine Stunde in einem Rößler-Ofen geglüht. Nach dem Erkalten wird das Oxyd in der Reibschale zerrieben und mit 80 g Aluminiumpulver innig gemischt. In eine kleine Kiste, deren Boden 3 cm hoch mit Sand bedeckt ist, wird ein hessischer Tiegel gestellt und der Zwischenraum zwischen Tiegel und Kistenwand mit Sand ausgefüllt. (Wenn der Tiegel, in dem der Braunstein erhitzt wurde unbeschädigt blieb, so kann er hierbei weiter benutzt werden.) In den Tiegel gibt man 100 g des Gemischs aus Manganoxyduloxyd und Aluminium. Darauf schüttet man eine dünne Schicht eines Entzündungsgemischs, das aus 25 g Bariumsuperoxyd und 5 g Aluminiumpulver besteht. In das Entzündungsgemisch drückt man eine

„Zündkirsche“¹⁾ so ein, daß das Magnesiumband nach oben steht. Die Zündkirsche besteht ebenfalls aus Bariumsuperoxyd und Magnesium und trägt zum Anzünden ein Stück Magnesiumband. Da die Reaktion sehr lebhaft verläuft, stelle man den Tiegel so auf, daß durch umherspritzende Funken kein Schaden entstehen kann und schütze die Augen am besten durch eine dunkle Brille. Die Reaktion wird in Gang gesetzt durch Entzünden des Magnesiumbandes der Zündkirsche. In Ermangelung einer Zündkirsche kann auch ein Sturmstreichholz, das man brennend in den Tiegel auf das Entzündungsgemisch wirft, zur Zündung benutzt werden. Sobald das Gemisch brennt, trägt man portionsweise den ganzen Rest des Gemisches aus Aluminium und Manganoxyduloxyd ein, so daß die Reaktion immer lebhaft im Gang bleibt. Wenn alles eingetragen ist, läßt man erkalten, zerschlägt den Tiegel und befreit den Manganregulus durch Abklopfen von der Schlacke.

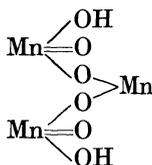
Die Darstellung des metallischen Mangans nach dem aluminothermischen Verfahren von Goldschmidt beruht darauf, daß Aluminium bei hohen Temperaturen den Oxyden vieler Metalle den Sauerstoff entzieht, indem es sich selbst damit zu Aluminiumoxyd verbindet. Die Reaktion, die in dem vorliegenden Falle nach der Gleichung



erfolgt, verläuft, wenn sie erst einmal eingeleitet ist, unter so enormer Wärmeabgabe, daß das Metalloxydaluminiumgemisch von selbst weiter brennt, und das reduzierte Metall als Regulus ausgeschmolzen wird. Die zur Einleitung der Reaktion erforderliche hohe Temperatur wird erreicht durch das Abbrennen der Zündkirsche und des Zündgemisches. Durch das verbrennende Magnesiumband wird zunächst die Umsetzung zwischen dem Bariumsuperoxyd und dem Aluminium bewirkt, und dieser Prozeß gibt namentlich durch den aus dem Bariumsuperoxyd abgegebenen Sauerstoff eine so hohe Temperatur, daß die Reaktion zwischen dem Manganoxyduloxyd und dem Aluminium beginnt. Die Verwendung des Manganoxyduloxyds ist erforderlich, weil der Braunstein, das Superoxyd, mit dem Aluminium explosionsartig reagieren würde.

Reaktionen des Manganoions.

Natronlauge. Ein Stückchen Manganmetall löse man in Salzsäure. Es löst sich unter Wasserstoffentwicklung zu Manganochlorid, MnCl_2 . Zu der Lösung gebe man Natronlauge. Es fällt ein Niederschlag von Manganhydroxyd. Gleichung? Der Niederschlag sieht im ersten Moment weiß aus, färbt sich aber in Berührung mit der Luft rasch dunkel, was auf dem Übergang in Manganihydroxyd und der Bildung eines Manganomanganits von der Formel



beruht. Säuren lösen den Niederschlag leicht auf. Beim Glühen geht er in das Manganoxyduloxyd, Mn_3O_4 , die beständigste der Mangan-sauerstoffverbindungen über.

¹⁾ Bei den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin, erhältlich.

Ammoniak fällt Manganosalze unvollständig als $\text{Mn}(\text{OH})_2$, da es bei seinem geringen Dissoziationsgrad die zur völligen Fällung erforderliche Menge Hydroxylionen nicht liefern kann. Bei Gegenwart von Ammonsalz unterbleibt die Fällung ganz (vgl. S. 22). Bleibt die ammoniakalische Flüssigkeit aber einige Zeit an der Luft stehen, so erfolgt allmählich durch die Oxydationswirkung des Luftsauerstoffs die Abscheidung als Manganihydroxyd, Manganomanganit und eventuell Mangansuperoxyhydrat. Durch Zusatz von Hydroxylaminsalz, das stark reduzierend wirkt, läßt sich diese Oxydation verhindern.

Man versetze in drei Reagenzgläsern Manganosalzlösung mit Ammoniak allein, ferner mit Chlorammonium und Ammoniak und schließlich mit Hydroxylaminchlorhydrat, Chlorammonium und Ammoniak und lasse die Gläser einige Zeit offen stehen.

Sodalösung fällt die Manganionen als Manganokarbonat, MnCO_3 , Gleichung? Das Karbonat ist anfänglich weiß, färbt sich aber bald dunkel, da es unter Verlust von Kohlendioxyd in ähnlicher Weise durch den Luftsauerstoff oxydiert wird wie das Hydroxyd. Gleichung? **Bariumkarbonat** fällt die Manganosalze abgesehen von dem Sulfat nur in der Wärme. In der Kälte findet keine Fällung statt.

Von **Natriumazetat** werden Manganosalze nicht gefällt.

Schwefelammonium fällt aus Manganosalzlösungen fleischfarbendes Manganosulfid, MnS , das in verdünnten Säuren leicht löslich ist. Gleichung? Beim Kochen oder beim längeren Stehen mit einem Überschuß von Schwefelammonium verliert der Niederschlag die fleischrote Farbe und färbt sich schmutzig graugrün. Die Farbenänderung beruht vielleicht auf einem Verlust eines Teils des Kristallwassers, das der fleischfarbene Niederschlag enthält. Außerdem erleidet auch das Sulfid Oxydation durch den Luftsauerstoff, was an einer Braunfärbung des Niederschlags kenntlich wird. Gleichung? In saurerer Lösung werden die Manganosalze von Schwefelwasserstoff nicht gefällt.

Cyankalium fällt, wenn es tropfenweise zu Manganosalzlösungen gebracht wird, ein graugrünes Cyanid von der Formel MnCy_2 , das sich in viel überschüssigem Cyankalium zu dem Komplexsalz MnCy_6K_4 auflöst. Gleichung? Dieses zeigt keine große Beständigkeit, sondern wird schon durch Kochen in verdünnter Lösung oder durch Erwärmen mit Schwefelammonium zerstört unter Abscheidung von Manganohydroxyd bzw. von Manganosulfid.



Oxydation der Manganosalze.

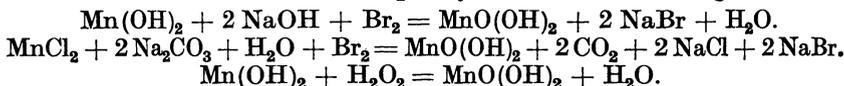
Bei der Oxydation der Manganverbindungen entstehen Manganisalze, Braunstein, Manganate oder Permanganate, je nachdem die Versuchsbedingungen gewählt werden.

Manganisalze werden erhalten durch Kochen der Manganosalze von nicht flüchtigen Säuren mit Salpetersäure. Durch Erhitzen von Manganochloridlösung mit Phosphorsäure und konzentrierter Salpetersäure entsteht z. B. das Manganiphosphat. Die Salze sind nicht sehr beständig und wenig wichtig.

Braunstein wird abgeschieden bei der Oxydation in alkalischer Lösung.

Eine Lösung von Manganochlorid werde mit Bromwasser und Natronlauge oder mit Bromwasser und Sodalösung versetzt. Es entsteht ein brauner Niederschlag von Mangansuperoxydhydrat.

Eine andere Probe von Manganochloridlösung wird in ein Gemisch von gleichen Teilen Wasserstoffsuperoxyd und Natronlauge eingegossen. Es fällt ebenfalls ein Niederschlag von Mangansuperoxyd. Ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd verhält sich analog.

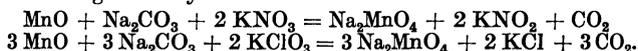


Bei den Wasserstoffsuperoxydfällungen begünstigt gelindes Erwärmen die Fällung, die bei verdünnten Lösungen in der Kälte unvollständig bleiben kann. Bei der Fällung mit Bromwasser und Alkali kann durch Erwärmen die Oxydation weiter getrieben werden bis zur Bildung von Permanganat.

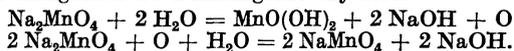
Oxydation zu Manganat. Durch Oxydation der Manganosalze im Schmelzfluß mit Soda und Salpeter oder besser mit Soda und Kaliumchlorat entstehen die grüngefärbten Manganate.

In einem kleinen Tiegel oder besser auf einem Platinblech schmelze man etwas kalzinierte Soda mit chloresurem Kalium zusammen, füge einige kleine Kriställchen Mangansulfat hinzu und erhitze noch kurze Zeit weiter. Es entsteht eine tiefgrüne Schmelze. Da die Farbe sehr intensiv ist und bei sehr kleinen Manganmengen noch auftritt, so dient die Manganschmelze als sehr empfindlicher Nachweis für Mangan. In Wasser löst sich die Schmelze mit grüner Farbe. Beim Stehen an der Luft, rascher beim Einleiten von Kohlendioxyd oder beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure geht die grüne Farbe in eine rote über, und Flöckchen von Mangansuperoxydhydrat scheiden sich ab.

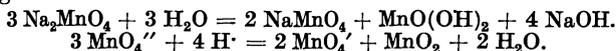
Durch den Sauerstoff aus dem Salpeter oder dem Kaliumchlorat wird das Mangansalz zu Manganat oxydiert:



Die Farbenänderung beim Stehen oder beim Ansäuern der Manganatlösung beruht auf der Bildung von Permanganat. Das Manganat ist nur in alkalischer Lösung beständig. Wird das Alkali gebunden — beim Stehen an der Luft geschieht dies durch das in der Luft enthaltene Kohlendioxyd — so zersetzt sich ein Teil des Manganats in Braunstein und Sauerstoff. Durch diesen Sauerstoff wird ein anderer Teil des Manganats zu Permanganat oxydiert.



Zusammengefaßt



Der Farbenumschlag bei der Überführung des Manganats in Permanganat tritt oft nicht ein, wenn man zur Schmelze Salpeter verwendet, wie vielfach angegeben wird, da das als Nebenprodukt entstandene Nitrit mit dem Permanganat reagiert. Es ist daher das Kaliumchlorat für diese Reaktion empfehlenswerter.

Oxydation zu Übermangansäure. Durch Oxydation in saurer Lösung kann ein direkter Übergang von Mangansalz zu Übermangansäure erzielt werden.

Man übergieße im Reagenzrohr etwas Bleisuperoxyd oder Mennige mit 2 ccm verdünnter Salpetersäure und setze drei Tropfen konzentrierte Salpetersäure zu. Wird dann ein Tropfen einer verdünnten Mangano-sulfatlösung zugegeben und vorsichtig gekocht, so erscheint nach dem Absitzen des überschüssigen Bleisuperoxyds die überstehende Flüssigkeit tief violettrot gefärbt.

Die Oxydation erfolgt nach der Gleichung:
 $2\text{MnSO}_4 + 5\text{PbO}_2 + 6\text{HNO}_3 = 2\text{HMnO}_4 + 2\text{PbSO}_4 + 3\text{Pb(NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.
 Wird an Stelle von Bleisuperoxyd Mennige verwendet, so geht diese zuerst mit der Salpetersäure in Bleisuperoxyd über:



Die Reaktion ist außerordentlich empfindlich und zeigt noch die geringsten Mengen Mangan an. Da das Bleisuperoxyd und die Mennige mitunter durch Mangan verunreinigt sind, stelle man vor jedem Mangannachweis einen blinden Versuch an und vergleiche die eventuell erhaltene Färbung mit der, die bei Ausführung der Reaktion mit der zu prüfenden Substanz entsteht. In Gegenwart größerer Mengen von Chloriden bleibt die Reaktion aus, da die Übermangansäure durch diese unter Chlorentwicklung zerstört wird, wenn nicht die Salzsäure durch längeres Kochen mit Salpetersäure und Mennige völlig als Chlor verflüchtigt wird.

Reduktion der Permanganate.

Da die Permanganate leicht unter Sauerstoffabgabe in Braunstein oder in Manganosalz zurückverwandelt werden, sind sie gute Oxydationsmittel, die sowohl in saurer, als auch in alkalischer Lösung verwendbar sind. In alkalischer Lösung erfolgt die Sauerstoffabgabe im Sinne des Schemas:



unter Abscheidung von Braunstein.

In saurer Lösung dagegen wird mehr Sauerstoff abgegeben, da das Permanganat im Sinne des Schemas:



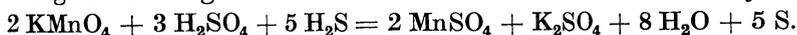
in Manganosalz übergeht. Durch Zurückgehen auf diese Anhydridformeln lassen sich gerade wie beim Chrom alle Reaktionsgleichungen für die Oxydationen mit Permanganaten leicht entwickeln.

Wird die früher erörterte Definition, nach der Oxydationsmittel positive Ladungen abgeben können (vgl. S. 12), auf die Permanganate angewendet, so ergibt sich für die Oxydationsreaktionen das Schema:



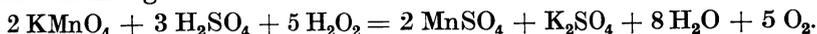
welches besagt, daß beim Übergang eines Permanganations- in Manganion fünf positive elektrische Ladungen verfügbar werden.

Schwefelwasserstoff. In eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Kaliumpermanganat leite man Schwefelwasserstoffgas. Unter Entfärbung der Lösung wird der Schwefelwasserstoff zu Schwefel oxydiert.

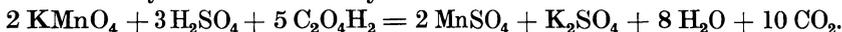


Schweflige Säure. Eine Lösung von Schwefeldioxyd in Wasser geht durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Schwefelsäure über. Gleichung?

Wasserstoffsuperoxyd zerfällt mit Kaliumpermanganat im Sinne der Gleichung:



Oxalsäure. Sehr leicht erfolgt die Oxydation organischer Substanzen durch Kaliumpermanganat. Eine Lösung von Oxalsäure werde mit Schwefelsäure angesäuert, auf 40—50° erwärmt und mit Permanganat versetzt. Das Permanganat wird entfärbt, und die Oxalsäure wird zu Kohlendioxyd und Wasser oxydiert.



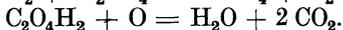
Alkohol. Eine Lösung von Kaliumpermanganat werde mit Natronlauge stark alkalisch gemacht, ein Kubikzentimeter Alkohol zugesetzt und erwärmt. Es scheidet sich ein Niederschlag von Braunstein ab, und es tritt der charakteristische Aldehydgeruch auf.



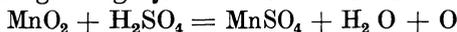
Reduktion des Braunsteins.

Auch der Braunstein zeigt starke Oxydationswirkung, wenn er die Möglichkeit hat unter Abgabe von Sauerstoff als Manganosalz in Lösung zu gehen. In nicht oxydierbaren verdünnten Säuren ist er daher unlöslich, in Salzsäure löst er sich unter Chlorentwicklung. In verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure löst er sich nur dann, wenn ein anderer Stoff zugegen ist, der durch den von ihm abgegebenen Sauerstoff oxydiert werden kann.

Man übergieße im Reagenzglas eine Federmesserspitze voll Braunstein mit verdünnter Schwefelsäure und erwärme zum Sieden. Es erfolgt keine Lösung. Man werfe einige Kristalle fester Oxalsäure hinein. Unter Gasentwicklung findet die Auflösung des Braunsteins statt.



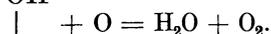
Statt der Oxalsäure gebe man etwas Wasserstoffsperoxyd zu dem Gemisch. Die Lösung erfolgt jetzt im Sinne der Gleichung:



OH

|

OH



Schwefeldioxyd löst Braunstein, der in Wasser aufgeschlämmt ist, und leichter noch frisch gefällten Braunstein beim Einleiten auf. Bei kleinen Mengen genügt schon die wässrige Lösung des Gases.



Meist findet noch eine zweite Reaktion statt, die zur Bildung von Mangan-dithionat führt:



Trockene Reaktionen der Manganverbindungen. Beim Erhitzen in der Borax- oder der Phosphorsalzperle entstehen die Manganisalze der Metaborsäure und der Orthophosphorsäure. Die Perlen färben sich daher in der Oxydationsflamme bräunlichrot oder amethystrot. In der Reduktionsflamme wird die Perle entfärbt, da die wenig oder gar nicht gefärbten Oxydulsalze sich bilden.

Ein weiterer wesentlich empfindlicherer und eindeutiger Nachweis auf trockenem Wege ist die auf Seite 72 besprochene Manganschmelze.

Eisen.

Das Metall ist leicht löslich in verdünnten Säuren. Mit nicht oxydierenden Säuren bildet es grüingefärbte Salze, die sich von dem Oxyd FeO ableiten und in Lösungen zweiwertige Ionen bilden, die Ferrosalze. Durch Oxydationsmittel gehen diese in die gelbgefärbten Ferrisalze über, denen das Oxyd Fe_2O_3 zugrunde liegt, und deren Lösungen dreiwertige Ionen enthalten. Vom sechswertigen Eisen leiten sich die Ferrate ab, die Salze einer im freien Zustand unbekanntes Eisensäure, die selbst sehr unbeständig sind und für die Analyse nicht in Betracht kommen.

Darstellung von Ferrosulfat. In 100 ccm Wasser, die sich in einem Erlenmeyerkolben befinden, gieße man vorsichtig 15 g konzentrierte Schwefelsäure, erwärme auf einem Asbestdrahtnetz zum Sieden und trage allmählich etwas mehr als die berechnete Menge (etwa 10 g) Eisenspäne oder Nägel ein. Das Metall löst sich unter Wasserstoffentwicklung zu Ferrosulfat, das durch die Wasserstoffatmosphäre vor der Oxydation durch den Luftsauerstoff geschützt wird. Wenn die Säure völlig verbraucht ist, was daran zu erkennen ist, daß auch beim Sieden keine Auflösung des Metalls mehr erfolgt, dampft man zur Kristallisation ein.

Zu diesem Zweck berechnet man die Menge Eisenvitriol ($\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$), die aus den angewandten 15 g konzentrierter Schwefelsäure von 98% Gehalt entstehen kann. Darauf berechnet man die Menge Wasser, die dieses Eisenvitriolquantum bei Siedetemperatur zur Lösung braucht, wenn 1 g des Salzes bei dieser Temperatur 0,36 g Wasser erfordert, addiert dieses Gewicht zu dem des Eisenvitriols und erhält so das Gewicht der heiß gesättigten Lösung, auf das man eindampfen muß. Die Menge Eisenvitriol, die aus dieser Lösung theoretisch auskristallisieren kann, läßt sich ebenfalls feststellen, wenn man berechnet, wieviel Eisenvitriol in dem Lösungswasser bei 20° gelöst bleibt, bei welcher Temperatur 1 g Eisenvitriol 1,21 g Wasser zur Lösung braucht, und diese Menge von der theoretisch berechneten Eisenvitriolmenge abzieht.

Das auskristallisierte Produkt wird abfiltriert und auf einem Tonteller getrocknet, worauf man es in einem gut verschlossenen Gefäß aufbewahrt, um es vor Oxydation zu schützen. Eine Lösung des Salzes dient zur Ausführung der Reaktionen der Ferrosalze.

Reaktionen der Ferroionen.

Natronlauge fällt aus der Ferrosalzlösung einen Niederschlag von Ferrohydroxyd, $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Gleichung? Der Niederschlag ist im Augenblick der Fällung weiß, wenn das Ferrosalz nicht mit Ferrisalz verunreinigt war, und wenn die Fällung nach Möglichkeit unter Luftabschluß erfolgte. In Berührung mit der Luft färbt sich der Niederschlag vorübergehend grün, dann schwarz, was auf die Bildung von Ferriferrohydroxyd hindeutet, und schließlich rotbraun infolge der Oxydation zu Ferrhydroxyd $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Gleichung? In Säure ist der Niederschlag leicht löslich.

Ammoniak fällt Ferrohydroxyd, aber nur unvollständig aus dem gleichen Grunde wie beim Magnesium und Mangan. Zusatz von Chlorammoniumlösung verhindert die Fällung durch Zurückdrängen der

Dissoziation des Ammoniumhydroxyds. Bei längerer Berührung mit der Luft fällt aus den ammoniakalischen Lösungen ein Niederschlag von Ferrihydroxyd, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, da diese Fällung durch Ammonsalze nicht beeinflusst wird.

Sodalösung schlägt aus Ferrosalzlösungen Ferrokarbonat, FeCO_3 , nieder. Auch das Karbonat oxydiert sich an der Luft schließlich zu Ferrohydroxyd. Gleichungen?

Bei Behandlung mit kohlensäurehaltigem Wasser geht das Ferrokarbonat in Lösung als saures Karbonat $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, in welcher Form sich das Eisen in Mineralwässern gelöst findet. Die Abscheidung brauner Flocken aus solchen Wässern beim Stehen beruht darauf, daß das saure Karbonat unter Verlust von Kohlendioxyd in Ferrihydroxyd übergeht.

Gegen **Bariumkarbonat** zeigen Ferrosalze die gleiche Reaktion wie die Manganosalze. Nur das Sulfat wird umgesetzt, die Salze anderer Säuren in der Kälte nicht.

Ammonkarbonat fällt unvollständig und bei Gegenwart von Ammonsalz gar nicht.

Schwefelwasserstoff fällt Ferrosalzlösungen, die freie Mineralsäuren enthalten, nicht.

In der Kälte werden neutrale Salze starker Säuren nicht gefällt. Beim Verdünnen und Kochen der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung wird ein Teil des Eisens als Ferrosulfid abgeschieden. Salze schwacher Säuren, z. B. Ferroazetat, geben mit Schwefelwasserstoff Ferrosulfid, das sich in viel Essigsäure wieder löst. Lösungen dieses Salzes, die freie Essigsäure in größerer Menge enthalten, werden nicht gefällt; wird aber durch Zusatz von Natriumazetat die Säurewirkung der Essigsäure herabgesetzt, so tritt die Fällung ein.

Ammoniumsulfid fällt schwarzes Ferrosulfid, das leicht löslich ist in verdünnter Salzsäure. An der Luft oxydiert es sich leicht zu Sulfat und zu Hydroxyd. Gleichung?

Oxydation des Ferrosalzes zu Ferrisalz.

Eine Lösung von Eisenvitriol werde in der Wärme tropfenweise mit konzentrierter Salpetersäure versetzt. Die Lösung färbt sich vorübergehend dunkel, wird aber beim Kochen intensiv gelb.

Salpetersäure oxydiert ebenso wie andere Oxydationsmittel, Ferrosalze zu Ferrisalz. Sie wird dabei selbst zu Stickoxyd reduziert, das mit dem noch vorhandenen Ferrosalz eine braune Lösung von nitrosisulfosaurem Eisenoxydul gibt, das durch Erwärmen zerstört wird.

Lösungen von Ferrisalzen, die freie Säure enthalten, zeigen die gelbe Farbe des Ferrions. Lösungen neutraler Ferrisalze in Wasser reagieren sauer und zeigen die rotbraune Farbe des Ferrihydroxyds, da die Salze hydrolytisch gespalten sind und das entstandene Ferrihydroxyd sich in kolloidaler Lösung befindet. Wird die sauer reagierende Lösung des Salzes vorsichtig neutralisiert, so geht die Hydrolyse soweit, daß der weitaus größte Teil des Eisens in Eisenhydroxyd verwandelt wird. Unterwirft man die Lösung nun in einem Dialysierschlauch aus Pergamentpapier oder in einem Becherglas, dessen Boden abgesprengt und durch eine Pergamentmembran ersetzt worden ist, der Dialyse, so diffundieren die Elektrolyten heraus, und im Dialysator bleibt eine kolloidale Lösung von Eisenhydroxyd zurück. Gut verschlossen und kalt aufbewahrt ist sie lange haltbar. Beim Kochen oder durch Zusatz von Elektrolyten flockt sie aus. Bei der Fällung der Kolloide durch Elektrolyten kommt die Wertigkeit ihrer Ionen stark in Betracht, da das Fällungsvermögen um so größer ist, je höher die Wertigkeit bei den fällenden Elektrolyten ist.

Reaktionen der Ferriionen.

Man prüfe die entstandene Ferrisulfatlösung auf ihr Verhalten gegen **Natronlauge** und **Ammoniak**. Es wird braunes Ferrihydroxyd gefällt. Gleichung? Die Fällung mit Ammoniak ist hier vollständig und unabhängig von der Gegenwart von Ammonsalzen, da das Ferrihydroxyd ein kleineres Löslichkeitsprodukt besitzt als das Ferrohydroxyd. Ferrihydroxyd bildet sich auch durch direkte Oxydation des Eisens an feuchter Luft, ein Vorgang, der als Rosten des Eisens bezeichnet wird. Beim trockenen Erhitzen verliert es Wasser und geht in Eisenoxyd Fe_2O_3 über. In Säuren ist das Hydroxyd leicht löslich, das Oxyd löst sich, wenn nicht zu stark erhitzt, ebenfalls in Säure. Durch starkes Glühen wird es ebenso wie die Oxyde des Aluminiums und Chroms unlöslich in Säure und kann wie diese aufgeschlossen werden (vgl. S. 60).

Organische Hydroxylverbindung stören, wenn sie in großen Mengen zugegen sind, die Fällungen mit Natronlauge und Ammoniak, und zwar wird die Fällung mit Ammoniak stärker beeinflusst, da aus Lösungen, die Ammoniak nicht mehr zu fällen vermag, Natronlauge beim Sieden noch Hydroxyd ausfällt.

Sodalösung fällt in der Kälte unter Kohlendioxydentwicklung Ferrihydroxyd, dem geringe Mengen basisches Karbonat beigemischt sind. In der Hitze besteht der Niederschlag lediglich aus Ferrihydroxyd, da das schwächer basische Ferrihydroxyd kein beständiges Karbonat mehr zu bilden vermag. Gleichung?

Bariumkarbonat fällt die Ferrisalze aller Säuren schon in der Kälte als Hydroxyd analog den Aluminium- und Chromsalzen und im Gegensatz zu den Mangansalzen.

Gegen **Natriumazetat** verhalten sich die Ferrisalze wie die Aluminiumsalze. Es entsteht zunächst Ferriazetat, das beim Kochen als basisches Azetat $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ und als Ferrihydroxyd gefällt wird. Auch hier geht die Reaktion am besten, wenn das Ferrisalz in der beim Aluminium angegebenen Weise (S. 62) durch tropfenweisen Zusatz von Sodalösung in basisches Salz übergeführt worden ist.

Natriumphosphat fällt aus Ferrisalzlösungen Ferriphosphat, FePO_4 , leicht löslich in Mineralsäuren, unlöslich in Essigsäure. Gleichung?

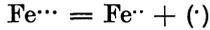
Ein sehr empfindliches und charakteristisches Reagens auf Ferriionen, das auf Ferrosalz nicht wirkt, ist das **Rhodanion**.

Eine sehr verdünnte Lösung von Ferrisalz werde mit Rhodankaliumlösung versetzt; es entsteht eine blutrote Färbung, die auf der Bildung des wenig dissoziierten Ferrirhodanids, $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, beruht.

Die Reaktion tritt nicht ein bei Gegenwart essigsaurer, weinsaurer und oxalsaurer Salze, sowie bei Anwesenheit von Merkurisalzen. Letztere bilden mit Rhodanionen Komplexionen, erstere mit den Ferriionen, wodurch entweder die Ferriionen oder die Rhodanionen aus der Lösung verschwinden, so daß kein Ferrirhodanid mehr entstehen kann. Zu der blutroten Lösung von Ferrirhodanid gebe man einige Tropfen Natriumazetatlösung oder einige Tropfen Quecksilberchloridlösung. Die Rotfärbung verschwindet.

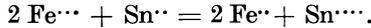
Reduktion von Ferrisalz zu Ferrosalz.

Reduktionsmittel führen die Ferriverbindungen in Ferroverbindungen über. Die Reaktion erfolgt so leicht, daß Ferrisalze als Oxydationsmittel dienen können, da im Sinne der allgemeinen Gleichung

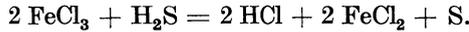


eine positive elektrische Ladung bei dem Übergang verfügbar wird.

So wirkt naszierender Wasserstoff aus Säure und Zink, Eisen oder Aluminium reduzierend, indem das in Lösung gehende Metall die positive Ladung aufnimmt. Ebenso verhält sich Zinnchlorür und Salzsäure, wobei sich Zinnchlorid bildet.

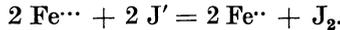


Schwefelwasserstoff wird in saurer Lösung zu Schwefel oxydiert:

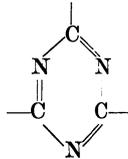


In ammoniakalischer Lösung wird gleichzeitig Schwefeleisen gefällt.

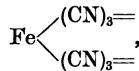
Jodwasserstoff wird von Ferrisalzen zu Jod oxydiert, indem die negativen Ladungen der Jodionen durch die positiven Ladungen der Ferriionen ausgeglichen werden.

**Komplexe Cyanverbindungen des Eisens.**

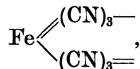
Das Eisen bildet sowohl in der Oxydul-, als auch in der Oxydstufe Cyanverbindungen, deren Lösungen Komplexionen von außerordentlich großer Beständigkeit aufweisen. Das Cyan ist in diesen Verbindungen nicht als einfaches Radikal enthalten, sondern es sind drei Cyangruppen zu einem Atomkomplex zusammengelagert, der als Tricyan oder Prussian bezeichnet wird und der dem Formelbild



entsprechend dreiwertig angenommen wird. Verbindet sich ein Ferroatom mit dem Tricyan, so entsteht ein Atomkomplex von der Formel

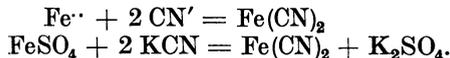


der noch vier freie Valenzen besitzt und das Anion der Ferrocyanwasserstoffsäure $\text{Fe}(\text{CN})_6^{\cdot\cdot\cdot}$ darstellt. Vereinigt sich aber das Prussian mit einem Ferriatom, so entsteht ein dreiwertiges Radikal von der Formel



das Anion der Ferricyanwasserstoffsäure $\text{Fe}(\text{CN})_6^{\cdot\cdot}$.

Das Ferrocyanion bildet sich leicht, wenn auf Ferrosalze Cyankalium im Überschuß einwirkt. Zu einer Lösung von Ferrosulfat gebe man Cyankaliumlösung. Es entsteht zunächst ein Niederschlag von Ferrocyanid

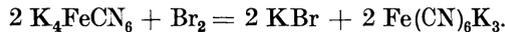


Ein weiterer Zusatz von Cyankalium löst den Niederschlag wieder auf, besonders beim Erwärmen:

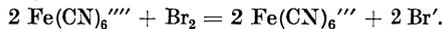


Es ist das Salz Ferrocyankalium, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$, entstanden, und die Lösung enthält jetzt keine Eisenionen mehr, sondern Ferrocyanionen. Es ist in ihr also auch das Eisen durch die früher erwähnten Reagentien, wie Natronlauge, Ammoniak, Schwefelammon nicht mehr nachweisbar. Bleibt in dem überschüssigem Cyankalium ein geringer Rest von Niederschlag ungelöst, so rührt dies von einer Verunreinigung des Ferrosulfats mit Ferrisalz her.

Aus dem Ferrocyankalium läßt sich durch Oxydation das Ferricyankalium, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$, erhalten. Als Oxydationsmittel wird zweckmäßig Chlor oder Brom in wässriger Lösung verwendet.



Nach der früher gegebenen allgemeineren Definition der Oxydationsvorgänge wirkt das Brom dadurch oxydierend, daß es dem Ferrocyanion eine negative Ladung entzieht, indem es selbst in den Ionenzustand übergeht:



Umgekehrt kann Ferricyankalium als Oxydationsmittel wirken, wobei es selbst zu Ferrocyankalium reduziert wird. So macht Ferricyankalium aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod frei, indem das Ion $\text{Fe}(\text{CN})_6''''$ eine negative Ladung aufnimmt:



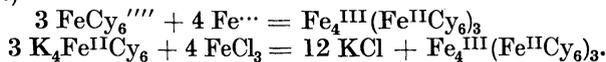
Die freien Säuren, die den beiden Salzen zugrunde liegen, sind ebenfalls bekannt. Die Ferricyanwasserstoffsäure ist nicht sehr beständig im Gegensatz zu der Ferrocyanwasserstoffsäure, die aus ihren Salzen durch konzentrierte Salzsäure leicht in Freiheit gesetzt wird.

Man versetze ein Lösung von Ferrocyankalium mit konzentrierter Salzsäure. Die Ferrocyanwasserstoffsäure scheidet sich ab als kristallinischer, weißer Niederschlag, der sich allmählich blau färbt.

Ebenso wie mit den Alkalien bilden die beiden Säuren mit zahlreichen anderen Metallen Salze, die zum Teil schwer löslich sind. Auch das Eisen selbst vermag sowohl mit der Ferricyanwasserstoffsäure wie mit der Ferrocyanwasserstoffsäure zu Salzen zusammenzutreten. Sie entstehen durch völligen oder teilweisen Ersatz des Kaliums durch Eisen, wenn Ferri- oder Ferrosalze mit Kaliumferrocyanid oder Kaliumferricyanid in Lösung zusammengebracht werden.

So reagiert Ferrisalzlösung mit Ferrocyankalium und Ferrosalzlösung mit Ferricyankalium unter Bildung von blauen Niederschlägen, von denen ersterer als Berliner Blau, letzterer als Turnbills Blau bezeichnet wird.

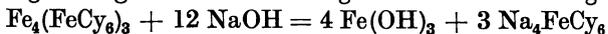
Man bringe eine Lösung von Ferrichlorid mit Ferrocyankaliumlösung zusammen. Es entsteht ein tiefblauer Niederschlag, das Berliner Blau. (In diesen Gleichungen ist zur Vereinfachung die Gruppe (CN) mit Cy bezeichnet.)



Die Reaktion ist sehr empfindlich und gestattet noch Spuren von Ferrisalz nachzuweisen. Bei starker Verdünnung entsteht nur eine Blaufärbung.

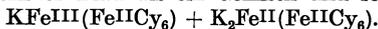
Zu einer Probe der Fällung gebe man Natronlauge. Es erfolgt Entfärbung. Zusatz von Säure stellt die blaue Farbe wieder her.

Natronlauge zerlegt den Niederschlag nach der Gleichung:



in Ferrihydroxyd und das Natriumferrocyanid. Säure löst das Ferrihydroxyd wieder zu Ferrisalz, das nun wieder mit dem Natriumferrocyanid von neuem Berliner Blau bildet.

Neben dem Berliner Blau, das unlöslich in Wasser ist, existiert nach neueren Untersuchungen noch ein zweites Produkt, das lösliche Berliner Blau, dessen Zusammensetzung noch nicht ganz sicher zu sein scheint. Es entsteht nach den Versuchen von K. A. Hofmann¹⁾ und seinen Schülern, wenn Ferricyankalium mit weniger als ein Molekül Ferrisalz zusammengebracht wird. Es wird ihm die Formel $\text{KFe}^{\text{III}}(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cy}_6) + 2 \text{H}_2\text{O}$ zuerteilt. Müller und Stanisch²⁾ dagegen betrachten das lösliche Berliner Blau als ein Gemisch und formulieren es:



Zu einer Lösung von Ferrosulfat werde eine Ferricyankaliumlösung gegeben. Es bildet sich ein tiefblauer Niederschlag. Turnbells Blau.

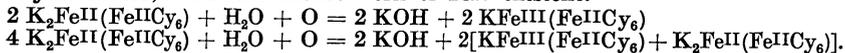
Auch bei dieser Fällung entsteht ein lösliches Produkt, wenn weniger als ein Molekül Ferrosalz mit Ferricyankaliumlösung reagiert, und ein unlösliches beim Zusammenbringen von überschüssigem Ferrosalz mit der Ferricyankaliumlösung. Nach Hofmann und seinen Schülern sind diese Verbindungen identisch mit dem löslichen und unlöslichen Berliner Blau. Müller und Stanisch nehmen für das lösliche Turnbells Blau die Formel $\text{KFe}^{\text{III}}(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cy}_6)$ an, für das unlösliche die Formel $\text{KFe}^{\text{II}}\text{Fe}_3^{\text{III}}(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cy}_6)_3$.³⁾

Man versetze eine Lösung von Ferrosulfat mit Ferrocyanalkalium. Es fällt ein Niederschlag, der im ersten Moment weiß ist, sich aber rasch blau färbt.

Ferrosalze geben mit Ferrocyanalkalium das ferrocyanwasserstoffsäure Ferrokalkium



Die Blaufärbung beruht darauf, daß der Niederschlag ganz oder teilweise oxydiert wird, wodurch lösliches Berliner Blau entsteht.



Man gebe zu einer Lösung von Ferrichlorid eine Lösung von Ferricyankalium. Wenn das Ferrichlorid völlig frei war von Oxydulsalz, tritt eine Braunfärbung auf. Zusatz eines Reduktionsmittels, wie schweflige Säure oder Zinnchlorür, bewirkt sofort intensive Blaufärbung.

Ferrisalze und Ferricyankalium geben die Verbindung $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cy}_6)$, die löslich ist. Reduktionsmittel führen das Ferrisalz in Ferrosalz über, das mit dem Ferricyankalium in Reaktion tritt. Die Mischung ist daher ein empfindliches Reagens auf Reduktionsmittel.

Der analytische Nachweis des Eisens in den Eisencyanverbindungen wird erst möglich, wenn das Komplexion zerstört ist. Die Zerstörung kann entweder durch Glühen oder durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure bewirkt werden. Beim Glühen zerfällt z. B. das Ferrocyanalkalium im Sinne der Gleichung:



¹⁾ K. A. Hofmann, O. Heine und F. Höchtlen, Liebigs Annalen 337, 1—36 (1904).

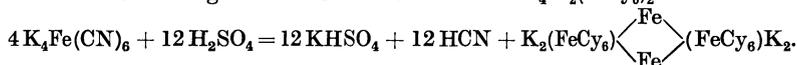
²⁾ Müller und Stanisch, Journal für praktische Chemie. 79, 81.

³⁾ In der letzten Arbeit (Journal für praktische Chemie, 84, 353) wird Turnbells Blau $\text{KFe}_2^{\text{II}}\text{Fe}_5^{\text{III}}(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cy}_6)_5$ formuliert bei Fällung mit überschüssigem Ferrosalz. Beim Verhältnis von Ferricyankalium und Ferrosalz von 1:1,3 fällt $\text{KFe}^{\text{II}}\text{Fe}_3^{\text{III}}(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cy}_6)_3$.

Beim Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure tritt der Zerfall ein nach der Gleichung:

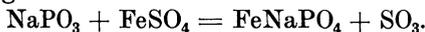


Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure erfolgt nur eine teilweise Zerstörung der Ferrocyanverbindung unter Entwicklung von Cyanwasserstoff, und es hinterbleibt der sogenannte Blausäurerückstand $\text{K}_4\text{Fe}_2(\text{FeCy}_6)_2$



Trockene Reaktionen der Eisenverbindungen.

In der Phosphorsalzperle werden Eisenverbindungen gelöst im Sinne der Gleichung:



Die Färbung der Perle ist im Oxydationsfeuer und in der Reduktionsflamme annähernd gleich. Die Perle erscheint heiß braun bis gelb, und kalt gelb bis farblos je nach der Menge der aufgelösten Eisenverbindung.

In der Boraxperle erfolgt die Reaktion nach der Gleichung:



Die Perle ist in der Oxydationsflamme braun bis gelb, in der Reduktionsflamme braungrün bis gelbgrün.

Reaktion am Kohlesodastäbchen. Nach der auf S. 27 gegebenen Vorschrift stelle man ein Kohlesodastäbchen her, bringe etwas Eisenvitriol mit Soda gemischt daran und erhitze in der Reduktionsflamme. Nach dem Abkühlen im dunkeln Flammenraum wird die Spitze des Stäbchens abgebrochen und in der Achatschale gepulvert. Nach der Gleichung:



wird die Eisenverbindung bis zum Metall reduziert. Durch Behandeln mit Wasser wird das Natriumsulfid und die überschüssige Soda gelöst. Das Eisen, das in feinen Flittern am Boden der Reibschale liegt, wird mit einem Magneten von der Kohle getrennt. Die Eisenflitterchen werden von dem Magneten auf ein Stück quantitatives (eisenfreies) Filtrierpapier abgestrichen, mit Salzsäure zur Lösung betupft. Sodann wird mit dem Glasstab ein Tropfen Ferricyankaliumlösung zugegeben. Es erfolgt eine starke Blaufärbung.

Kobalt.

Die Salze des Kobalts leiten sich vorwiegend von dem Oxyd CoO , dem Kobaltooxyd, ab. Dreiwertig ist das Kobalt nur in Komplexverbindungen, die in dieser höheren Oxydationsstufe sehr beständig sind, während die Komplexsalze der Oxydulstufe nur geringe Beständigkeit besitzen. Die Lösungen der Kobaltsalze sind rot gefärbt; sie zeigen die Farbe des Ions, die wasserfreien Salze sind dagegen blau.

Eine Lösung von Kobaltchlorür werde mit konzentrierter Salzsäure versetzt. Sie färbt sich blau, weil durch die große Menge der Chlorionen, die die Salzsäure in Lösung bringt, die Dissoziation des Kobaltchlorürs zurückgedrängt wird, so daß die Farbe des nichtdissoziierten Salzes zum Vorschein kommt.

Kobaltiaktsalze. Wird zu einer Lösung von Kobaltosalz Ammoniak in kleinen Mengen hinzugesetzt, so fällt zunächst ein blauer Niederschlag aus. Im Überschuß von Ammoniak löst sich der Niederschlag zu Kobaltoamminsalzen, die schon beim Stehen an der Luft, rascher beim Durchblasen eines Luftstromes zu Derivaten des dreiwertigen Kobalts sich oxydieren. Bei Gegenwart von Oxydationsmitteln, wie Wasserstoffsperoxyd, entstehen die Komplexsalze des dreiwertigen Kobalts sofort.

In den Salzen dieser Art ist das Kobalt mit Atomen oder Atomgruppen zu einem Komplex vereinigt. Die Zahl der Atome oder Atomgruppen, die im Maximum mit dem Kobalt zusammentreten oder ihm koordiniert sein können, ist nach Werner ¹⁾ die Koordinationszahl. Sie ist beim Kobalt und vielen anderen Elementen = 6. Dabei besetzen in koordinativ gesättigten Verbindungen, d. h. in Verbindungen, in denen die Maximalzahl von Atomen oder Atomgruppen mit dem Zentralatom verbunden ist, auch mehrwertige Gruppen ohne Rücksicht auf ihre Wertigkeit nur eine Koordinationsstelle. Wenn nun ein solches Komplexion, das aus einem Kobaltatom und den ihm koordinierten Gruppen besteht, wieder mit Säureresten oder Metallen zu einem Salze zusammentritt, so erfolgt die Bindung dieser Bestandteile durch Valenzen zweiter Ordnung, während die dem Komplex angehörenden Komponenten durch Valenzen erster Ordnung gebunden sind. Die mit Valenzen erster Ordnung gebundenen Atome oder Gruppen stehen in unmittelbarer Verbindung mit dem Zentralatom, die mit Valenzen zweiter Ordnung gebundenen stehen nur mittelbar mit dem Zentralatom in Verbindung, sie gehören zu dem ganzen Komplex. Praktisch ist der Unterschied in der Bindung dadurch bemerkbar, daß die unmittelbar an das Kobaltatom gebundenen Atome oder Gruppen ihre normalen Reaktionen nicht mehr zeigen, da sie bei der Auflösung mit dem Kobalt verbunden bleiben und mit ihm ein Komplexion bilden, während die mit Valenzen zweiter Ordnung gebundenen Bestandteile sich in ionogener Stellung befinden, d. h. sie treten in den Lösungen als selbständige Ionen auf und geben die normalen Reaktionen. Bei den Kobaltamminsalzen, den sogenannten Kobaltiaktsalzen unterscheidet man nach Werner mehrere große Gruppen:

Hexamminsalze $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{R}_3$
 Azidopentamminsalze $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{R}]\text{R}_2$
 Diazidotetramminsalze $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{R}_2]\text{R}$
 Triazidotriamminsalze $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{R}_3]$.

Die Bestandteile, die in den eckigen Klammern stehen, gehören zum Komplex, die außerhalb stehenden sind ionogen gebunden. R bedeutet ein einwertiges Säureradikal NO_2 oder Cl usw.

Ein Beispiel für ein Komplexsalz, in dem der Komplex das Anion bildet, ist das später noch näher zu besprechende Salz $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{K}_3$.

* **Darstellung von Chloropentamminkobaltchlorid** ²⁾ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.
 20 g Kobaltkarbonat werden in möglichst wenig Salzsäure gelöst, und die filtrierte Lösung wird in der Kälte mit 250 ccm etwa 10 % iger Ammoniaklösung und mit einer Lösung von 50 g Ammoniumkarbonat in 250 ccm Wasser zusammengegeben, worauf zur Oxydation drei Stunden lang ein kräftiger Luftstrom durch das Reaktionsgemisch hindurch gesaugt wird. Darauf gibt man 150 g Ammoniumchlorid zu, dampft auf dem Wasserbade bis zur breiigen Konsistenz ein und versetzt unter Umrühren so lange mit Salzsäure, bis sich kein Kohlendioxyd mehr entwickelt. Danach macht man wieder ammoniakalisch, setzt dann noch 10 ccm konzentriertes Ammoniak zu, verdünnt mit Wasser auf 400—500 ccm und erwärmt eine Stunde auf dem Wasserbade. Werden

¹⁾ Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. Braunschweig 1909.

²⁾ Sörensen, Z. anorgan. Chemie. 5, 369.

nach dieser Zeit 300 ccm konzentrierte Salzsäure zugegeben, so scheidet sich bei weiterem Erwärmen auf dem Wasserbade im Verlauf einer Stunde das Chloropentamminkobaltichlorid aus, das nach dem Erkalten abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure gewaschen wird.

Das so erhaltene Rohprodukt wird zur Reinigung mit 300 ccm 2 %iger Ammoniaklösung übergossen. Der ungelöste Rückstand wird noch zweimal mit je 50 ccm Ammoniaklösung von gleicher Konzentration ausgezogen, und die beiden Auszüge werden mit der Hauptlösung vereinigt. Die Gesamtlösung wird dann auf dem Wasserbad erwärmt und durch Zusatz von 300 ccm konzentrierter Salzsäure gefällt. Nach etwa einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad ist die Ausscheidung des reinen Salzes beendet. Es wird alsdann abgesaugt, zuerst mit verdünnter Salzsäure, darauf mit Alkohol gewaschen und dann getrocknet.

Da das Nickel keine entsprechende Verbindung bildet, so können über dieses Salz nickelfreie Kobaltpräparate dargestellt werden.

Bei der Oxydation einer stark ammoniakalischen Lösung von Hexamminkobaltochlorid, wie sie beim Versetzen von Kobaltochlorid mit Ammoniak entsteht, in Gegenwart von viel Ammonkarbonat, bilden sich nebeneinander: Karbonatotetramminkobaltichlorid $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$, Aquopentamminkobaltichlorid $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ und Oxykobaltamminchlorid $[\text{Co}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)_{10}]\text{Cl}_4$, von denen das letzte beim Erwärmen der stark ammoniumchloridhaltigen Lösung in Chloropentamminsalz oder in Aquopentamminchlorid übergeht.

Das Karbonatotetramminsalz gibt beim Ansäuern mit Salzsäure zunächst Chloroaquotetramminkobaltichlorid; beim darauffolgenden Erwärmen mit Ammoniak wird es ebenfalls in Aquopentamminkobaltichlorid übergeführt. Durch das Ansäuern und Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure entsteht schließlich aus dem Aquopentamminkobaltichlorid das Chloropentamminkobaltichlorid.

Bei der Reinigung wird das Chloropentamminsalz durch Auflösen in verdünntem Ammoniak noch einmal in Aquopentamminsalz zurückverwandelt und durch Zusatz von Salzsäure in der Wärme wieder als Chloropentamminsalz ausgefällt. Beim Fällen mit Salzsäure unter Kühlung wird das Aquopentamminkobaltichlorid erhalten.

* **Sulfat und Nitrat der Chloropentamminreihe** ¹⁾. 5 g Chloropentamminchlorid werden mit 12 g konzentrierter Schwefelsäure in einer Reibschale verrieben. Starke Entwicklung von Chlorwasserstoff. Das Reaktionsprodukt wird in 40 ccm Wasser von 70° gelöst, und die Lösung schnell filtriert. Aus dem Filtrat scheiden sich die Kristalle des sauren Sulfats ab, dem nach H. Biltz und Alefeld ²⁾ die Formel $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2(\text{HSO}_4)_2(\text{SO}_4)$ zukommt. Sie werden abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen und im Dampfschrank getrocknet.

Aus der Mutterlauge fällt mit Alkohol ein feines, hellrotes Kristallpulver des gleichen Sulfates. Man löst es in wenig warmem Wasser, kühlt ab und versetzt mit soviel konzentrierter Salpetersäure, daß das Nitrat gefällt wird. Zur Reinigung kann man das Nitrat nach dem Absaugen noch einmal in Wasser lösen und mit konzentrierter Salpetersäure wieder ausfällen. Das Nitrat hat die Formel $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$.

In der Lösung des Nitrates erzeugt Silberrnitrat bei Zimmertemperatur keinen Niederschlag, erst beim Kochen trübt sich die Lösung. Die

¹⁾ Jörgensen, Journal für praktische Chemie. [2] 18, 210.

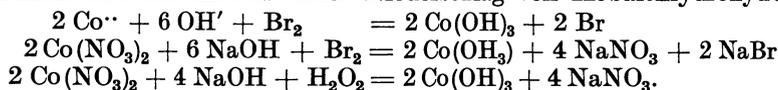
²⁾ H. Biltz und Alefeld, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 39, 3372.

Lösung des Sulfates reagiert in der Kälte gleichfalls nicht mit Silbernitrat, dagegen fällt Bariumchloridlösung einen Niederschlag von Bariumsulfat daraus.

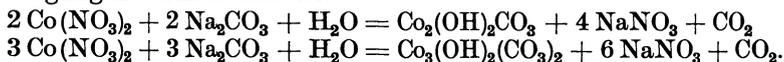
Reaktionen des Kobaltions.

Natronlauge fällt aus Kobaltnitratlösung zuerst einen blauen Niederschlag von basischem Nitrat, $\text{Co}(\text{NO}_3)\text{OH}$. Beim Erhitzen des Niederschlags mit mehr Natronlauge färbt er sich rot und wird Kobalhydroxyd $\text{Co}(\text{OH})_2$ ¹⁾. Wird das Hydroxyd getrocknet und an der Luft geglüht, so geht es in das schwarze Oxyduloxyd Co_3O_4 über, das das beständigste der Kobaltoxyde ist. Beim Stehen an der Luft nimmt der Niederschlag dunkle Farbe an unter Oxydation zu Kobaltihydroxyd $\text{Co}(\text{OH})_3$. Schneller erfolgt die Oxydation durch Zugabe von Oxydationsmitteln, wie Bromwasser oder Wasserstoffsuperoxyd.

Man versetze eine Kobaltnitratlösung mit Bromwasser und füge Natronlauge zu. Desgleichen mische man gleiche Teile Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd und gebe dazu die Kobaltnitratlösung. In beiden Fällen ein schwarzer Niederschlag von Kobaltihydroxyd:



Soda fällt aus Kobaltsalzlösung einen blauvioletten Niederschlag von basischen Karbonaten, deren Zusammensetzung mit den Fällungsbedingungen veränderlich ist.



Bariumkarbonat setzt sich mit den Kobaltsalzen, abgesehen vom Sulfat, nicht um.

Natriumazetat fällt Kobaltsalze nicht.

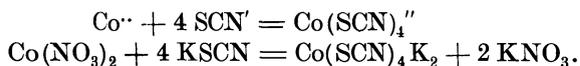
Schwefelwasserstoff fällt aus den neutralen Lösungen der Salze der Mineralsäuren mit dem Kobalt das Metall unvollständig als Kobaltosulfid CoS . Aus saurer Lösung fällt Schwefelwasserstoff Kobaltsalze überhaupt nicht (selbst nicht aus der essigsauren Lösung des Azetats). Bei Gegenwart von reichlichen Mengen essigsauren Natriums erfolgt die Fällung. Ebenso fällt **Schwefelammonium** aus Kobaltsalzlösungen Kobaltosulfid, das in mäßig verdünnter (doppelt normaler) Salzsäure unlöslich ist.

Die Erscheinung, daß trotz der Unlöslichkeit des Kobaltosulfids in verdünnter Salzsäure Schwefelwasserstoff aus salzsaurer Lösung keinen Niederschlag fällt, läßt sich vielleicht erklären durch die Annahme, daß der durch Schwefelammon gefällte Niederschlag bald nach der Fällung seine Eigenschaften ändert und säureunlöslich wird. Eine andere Erklärung geht von der Annahme aus, daß das Ausbleiben der Fällung nur auf einer starken Verzögerung der Reaktion beruhe, die durch die Gegenwart der freien Säure bewirkt wird.

¹⁾ Nach Versuchen von Hantzsch (Zeitschrift für anorganische Chemie, 73, 304) ist der blaue Niederschlag kein basisches Salz, sondern ebenfalls Hydroxyd. Der Unterschied in der Farbe soll auf einer Polymerie oder wahrscheinlicher auf einer Chromoisomerie beruhen.

Rhodankalium. 1 ccm Kobaltnitratlösung werde mit Rhodankaliumlösung versetzt. Die Lösung färbt sich dunkler rot. Wird das gleiche Volum Alkohol zugegeben, so färbt sich die Lösung blau. Zusatz von Wasser stellt die rote Färbung wieder her. Schüttelt man mit einem Alkohol, der sich mit Wasser nicht mischt, z. B. Amylalkohol, so färbt sich die Alkoholschicht intensiv blau. Empfindliche und charakteristische Reaktion.

Aus Kobaltsalz und Rhodaniden bilden sich komplexe Verbindungen von der Formel $[\text{Co}(\text{CNS})_4]\text{Me}_2$, die in Alkohol mit blauer Farbe löslich sind.



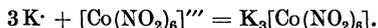
Die Ursache für die Farbenänderung ist nicht sicher aufgeklärt. Nach Auffassung von Donnan und Basset¹⁾, sowie von Jones und Uhler²⁾ beruht sie auf der Bildung wenig hydrisierter oder anhydrierter Kobaltsalze. Nach Rosenheim und Meyer³⁾ tritt die Blaufärbung durch Bildung undissoziierter Komplexverbindungen ein. Nach Hantzsch⁴⁾ schließlich entstehen koordinativ ungesättigte Verbindungen mit dem Komplex $\text{Co}(\text{CNS})_4''$, die blau gefärbt sind, während die rosa gefärbten Lösungen koordinativ gesättigte Komplexe enthalten.

Kaliumnitrit. Ebenfalls charakteristisch ist der Nachweis als Kobaltkaliumnitrit. Zu einer konzentrierten Kaliumnitritlösung oder zu einer konzentrierten Natriumnitritlösung, der einige Kubikzentimeter Kaliumchloridlösung zugesetzt sind, gibt man Kobaltsalzlösung und säuert mit Essigsäure an. Es entsteht alsbald, eventuell auf Reiben mit dem Glasstab ein gelber Niederschlag.

Aus dem Nitrit wird durch Essigsäure die salpetrige Säure in Freiheit gesetzt, die das Kobaltoion zu Kobaltion oxydiert unter Freiwerden von Stickoxyd



Das Kobaltion bildet mit weiteren Nitritionen das komplexe Anion der Kobalthexanitrowasserstoffsäure, das sich mit den Kaliumionen zu einem unlöslichen Salz vereinigt.



Cyankalium. Zu einer Kobaltsalzlösung gebe man tropfenweise soviel Cyankaliumlösung, daß sich der zuerst ausfallende Niederschlag eben gerade auflöst. Aus dieser Lösung fällt weder Natronlauge noch Schwefelwasserstoff einen Niederschlag, dagegen wird durch starke Säuren eine Fällung bewirkt, und ebenso entsteht ein Niederschlag durch Brom und Natronlauge.

Bei einer zweiten Probe gebe man nach Auflösung des Niederschlags in der Cyankaliumlösung noch einige Tropfen überschüssiges Cyankalium zu und koche die Lösung auf, am besten mit drei Tropfen Wasserstoffsuperoxyd. Die anfangs braune Lösung färbt sich hell und wird durch Natronlauge und Bromwasser nicht mehr gefällt.

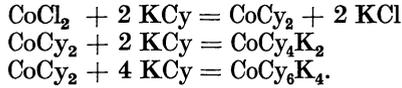
1) Journal Chem. Soc. London. 81, 944.

2) Amer. Chem. Journal. 37, 129.

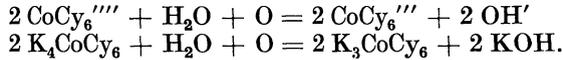
3) Zeitschrift für anorganische Chemie. 49, 28.

4) Zeitschrift für anorganische Chemie. 73, 309.

Der durch Cyankalium gefällte Niederschlag ist Kobaltocyanid, das mit mehr Cyankalium Komplexsalze bildet:



Die beiden Komplexsalze sowohl CoCy_4K_2 als auch CoCy_6K_4 sind nicht sehr beständig und werden durch Säuren sowie durch Brom und Alkali zerstört. Durch Oxydationsmittel — es genügt schon Kochen an der Luft — geht das zweiwertige Kobalt in dreiwertiges über, das mit dem Cyan einen sehr beständigen Komplex bildet, der von Brom und Natronlauge nicht mehr zerlegt wird.



Trockene Reaktionen. Sowohl die Borax- wie die Phosphorsalzperle werden von Kobaltsalzen intensiv blau gefärbt. Sehr empfindliche und charakteristische Reaktion.

Am Kohlesodastäbchen in analoger Weise behandelt wie eine Eisenverbindung (vgl. S. 81) geben Kobaltverbindungen Metallfitter, die ebenfalls mit dem Magneten isoliert werden können. Man streicht sie auf Filtrierpapier ab, löst in Salpetersäure, betupft mit Natronlauge und läßt Bromdampf aus der darüber gehaltenen Bromwasserflasche darauf strömen. Schwarze Färbung von Kobalttrihydroxyd.

Nickel.

Die Salze des Nickels leiten sich zum größten Teil vom zweiwertigen Metall ab. Sie sind in wässriger Lösung und kristallisiert grün gefärbt, im wasserfreien Zustand gelb. Auch die Komplexsalze sind Derivate des zweiwertigen Nickels und besitzen keine große Beständigkeit. Von den Verbindungen des dreiwertigen Nickels ist analytisch wichtig das Nickelhydroxyd $\text{Ni}(\text{OH})_3$, das beim Auflösen in Säure jedoch Nickelosalze liefert, ebenso wie das zugehörige Oxyd Ni_2O_3 .

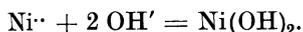
Darstellung von Nickelammonsulfat aus Nickelmünzen.

Zwei Zehnpfennigstücke werden in einer Porzellanschale mit etwa 10 ccm konzentrierter Salpetersäure übergossen. Sobald die Münzen gelöst sind, gibt man 10 ccm reine konzentrierte Schwefelsäure zu und erhitzt so lange, bis die Salpetersäure völlig vertrieben ist, und die weißen, schweren Schwefelsäuredämpfe auftreten. Der Rückstand wird nach dem Erkalten in 150 ccm Wasser gegossen und zum Sieden erhitzt, wenn nötig unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, so daß eine klare Lösung entsteht. In die heiße Lösung wird Schwefelwasserstoffgas eingeleitet zur Abscheidung des Kupfers, das als schwarzes Sulfid ausfällt. Nach der Fällung wird filtriert; in das Filtrat werden 5 g festes Ammonsulfat eingetragen und darin aufgelöst. Die Lösung wird bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft und dann in der Kälte stehen gelassen. Die erhaltenen Kristalle werden zur Reinigung noch einmal aus wenig Wasser umkristallisiert. Eine Lösung dieses Salzes oder eine

Lösung von Nickelsulfat wird zur Ausführung der Nickelreaktionen benutzt.

Reaktionen des Nickelions.

Natronlauge fällt aus den Lösungen der Nickelosalze hellgrünes Nickelhydroxyd:



Das Hydroxyd ist an der Luft unveränderlich, beim Trocknen und Glühen verliert es Wasser und geht in das Oxyd NiO über.

Durch Brom und Natronlauge wird der Niederschlag zu schwarzem Nickelhydroxyd oxydiert:



Durch Wasserstoffsperoxyd wird im Gegensatz zum Kobalt die Oxydation zu Trihydroxyd nicht bewirkt. Man gieße eine Nickelosalzlösung in ein Gemisch von Natronlauge und Wasserstoffsperoxyd; es wird das grüne Nickelhydroxyd gefällt.

Ammoniak fällt Nickelionen in Abwesenheit von Ammonsalzen und in geringen Mengen zugesetzt als grünes Hydroxyd. Die Gegenwart von Ammonsalzen verhindert die Fällung durch Zurückdrängen der Dissoziation des Ammoniaks. Überschüssiges Ammoniak löst das anfänglich gefällte Hydroxyd wieder auf unter Bildung von Komplexsalzen, die den Formeln $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ oder $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{SO}_4$ entsprechen. Diese Komplexsalze sind viel weniger beständig als die des Kobalts. Sie können durch Natronlauge schon in der Kälte zerlegt werden. Eine Oxydation des zweiwertigen Nickels in dem Komplexsalz zum dreiwertigen ist nicht möglich.

Natriumkarbonat gibt mit Nickelosalzlösungen hellgrünes basisches Karbonat, dessen Zusammensetzung mit den Fällungsbedingungen wechselt.

Durch **Bariumkarbonat** und **Natriumazetat** entsteht keine Fällung.

Schwefelwasserstoff fällt neutrale Nickelsalzlösungen unvollständig. Ebenso werden Nickelazetatlösungen unvollständig, oder bei Gegenwart von viel Essigsäure gar nicht gefällt. Essigsäure Lösungen, die Natriumazetat in genügender Menge enthalten, werden vollständig gefällt. Dagegen fällt Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Mineralsäuren Nickelosalze überhaupt nicht. In alkalischer Lösung, also durch **Schwefelammoniumlösung**, wird Nickel als Sulfid NiS niedergeschlagen. Das gefällte Sulfid ist ebenso wie die entsprechende Kobaltverbindung in verdünnter, etwa doppelt normaler Salzsäure nicht löslich.

Das Ausbleiben der Fällung durch Schwefelwasserstoff aus mineralsaurer Lösung beruht wohl ebenso wie beim Kobalt auf einer Verzögerung der Reaktion durch die Säure oder auf einem hartnäckigen Übersättigungszustand, da nach Bangigny¹⁾ aus einer Lösung, die 0,05 Moleküle Nickelsulfat in einem Liter zehntelnormaler Schwefelsäure enthielt, nach drei Monaten eine Fällung durch Schwefelwasserstoff erzielt wurde.

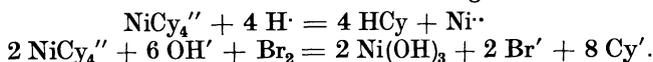
In überschüssigem Schwefelammonium geht das Nickelsulfid in kolloidaler Form mit brauner Farbe in Lösung. Durch Zusatz von

¹⁾ Comptes rendues. 94, 95. (1882).

Essigsäure und Aufkochen der Lösung kann es wieder ausgeflockt werden. Gegenwart von Chlorammonium bei der Fällung und Auswaschen des Niederschlags mit Chlorammoniumlösung wirken der Bildung einer kolloidalen Lösung ebenfalls entgegen.

Mit Kaliumnitrit erfolgt im Gegensatz zu den Kobaltionen beim Nickel keine Reaktion.

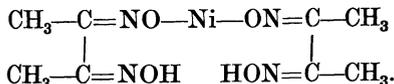
Cyankalium. Ebenso zeigen sich Unterschiede zwischen Kobalt und Nickelverbindungen im Verhalten gegen Cyankalium. Kleine Mengen von Cyankalium fällen aus Nickelsalzen ein Cyanid von der Formel NiCy_2 , das im Überschuß von Cyankalium zu dem Komplexsalz NiCy_4K_2 gelöst wird. Ein weiterer Zusatz von Cyankalium bleibt wirkungslos, da ein dem Kobalt entsprechendes Komplexsalz mit sechs Cyankomplexen nicht gebildet wird. Das Komplexsalz NiCy_4K_2 ist beständig gegen Natronlauge und Schwefelwasserstoff. Dagegen wird es zersetzt durch starke Säuren und durch Brom- und Natronlauge:



Zu einer Nickelsulfatlösung gebe man tropfenweise soviel Cyankaliumlösung, daß der ausfallende Niederschlag gerade wieder gelöst wird. Dann versetze man mit einem Kubikzentimeter Natronlauge und halte über das Reagenzrohr eine Flasche mit gesättigtem Bromwasser, daß die Bromdämpfe in das Reagenzrohr hineinsinken. Sofort beginnt von der Oberfläche her die Ausscheidung von schwarzem Nickelhydroxyd. Durch Zugabe von Bromwasser und mäßiges Erwärmen wird die Fällung vollständig. Charakteristische Reaktion zur Unterscheidung von Nickel und Kobalt.

Eine sehr empfindliche und ebenfalls charakteristische Reaktion auf Nickel erhält man mit dem Nickelreagens von Tschugæeff ¹⁾, dem **Dimethylglyoxim**.

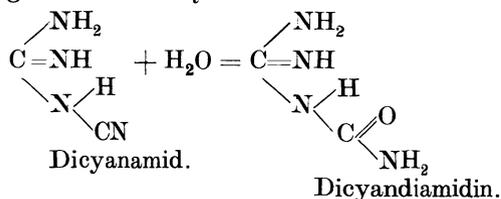
Eine stark verdünnte Nickelsalzlösung wird mit überschüssigem Ammoniak versetzt bis zur Lösung des anfänglich entstandenen Niederschlags. Zu der Lösung wird eine Federmesserspitze festes Dimethylglyoxim gegeben, worauf zum Sieden erhitzt wird. Bei Gegenwart von Nickel bildet sich eine scharlachrot gefärbte, unlösliche Verbindung von der Formel



Die Reaktion ist so empfindlich, daß sie in Lösungen, die Nickel in der Verdünnung von 1 : 400 000 enthalten, noch eintritt. Kleine Mengen von Kobaltsalz stören die Reaktion nicht. Größere Mengen können eine störende Braunfärbung hervorrufen. Man versetzt daher bei Gegenwart von viel Kobaltsalz mit einem großen Überschuß von Ammoniak und schüttelt die Lösung mehrmals um, so daß die Kobaltoammonverbindungen in Kobaltiakverbindungen übergehen, die mit dem Dimethylglyoxim nicht mehr reagieren. Die Oxydation kann auch durch Zusatz einiger Tropfen Wasserstoffsuperoxyd bewirkt werden.

¹⁾ Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 38, 2520.

Dicyandiamidin. Nicht so empfindlich, aber ebenfalls charakteristisch und zur Unterscheidung des Nickels von Kobalt geeignet ist die Reaktion der Nickelsalze mit Dicyandiamidin¹⁾. Das Reagens wird erhalten durch Kochen einer wässerigen Lösung von Dicyanamid, das aus Kaliumkarbid und Luftstickstoff fabrikmäßig gewonnen wird, mit einigen Tropfen Salzsäure. Das Dicyanamid nimmt bei dieser Reaktion Wasser auf und geht in das Dicyandiamidin über:



Zu einer Nickelsalzlösung gebe man zwei Kubikzentimeter Chlorammoniumlösung und soviel von einer Dicyandiamidinsalzlösung, daß auf ein Teil Nickel die 10—20fache Menge des Reagens kommt. Dann übersättige man stark mit Ammoniak und versetze die blaue Lösung mit viel 10 %iger Kali- oder Natronlauge. Die blaue Farbe schlägt in Gelb um, und je nach der Menge des vorhandenen Nickels fällt sofort oder nach einem Stehen ein kristallinischer Niederschlag von Nickeldicyandiamidin, $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4\text{O})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Bei Gegenwart von Kobalt versetzt man die Lösung zuerst mit Chlorammonium und Ammoniak im Überschuß, gibt einige Kubikzentimeter Wasserstoffsperoxyd zu und erwärmt gelinde zur völligen Oxydation, worauf durch Zusatz von Dicyandiamidinsalz und Natronlauge die Abscheidung des Nickels erfolgt.

Trockene Reaktionen. Nickelverbindungen färben in der Oxydationsflamme die Phosphorsalzperle heiß dunkelrot, kalt braungelb. Die Boraxperle zeigt beim Erhitzen in der Oxydationsflamme fast die gleiche Färbung; in der Reduktionsflamme wird Nickel metallisch abgeschieden, das die Perle grau färbt.

Auf Kohle mit Soda vor dem Lötrohr oder besser am Kohlesodastäbchen liefern Nickelverbindungen metallisches Nickel, das beim Verreiben im Achatmörser glänzende Flitter gibt, die mit dem Magneten isoliert werden können. Sie werden auf Filtrierpapier gebracht, in Salpetersäure gelöst, mit Natronlauge betupft und mit Bromdampf behandelt. Es entsteht ein schwarzer Fleck durch das abgeschiedene Nickelhydroxyd.

Zink.

Das metallische Zink löst sich in Säuren unter Bildung von Salzen, die sich von dem Oxyd ZnO ableiten und deren wässerige Lösungen das zweiwertige Zinkion enthalten. Die Reaktionen, die die Auflösung des Zinks begleiten, sind abhängig von der Konzentration der verwendeten Säure.

¹⁾ Großmann und Schück, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 39, 3356.

Man übergieße in zwei Reagenzgläsern je ein Stück Zink mit konzentrierter Salpetersäure und mit konzentrierter Schwefelsäure.

Bei der Einwirkung der konzentrierten Salpetersäure entstehen die Stickoxyde, die konzentrierte Schwefelsäure wird reduziert zu Schwefeldioxyd, Schwefel und Schwefelwasserstoff.

Ein anderes Stück Zink werde mit Salpetersäure übergossen, die so stark verdünnt ist, daß keine Gasentwicklung erfolgt. Im Laufe einer halben Stunde löst sich ein Teil des Zinks, und die Salpetersäure wird zu Ammoniak reduziert, das mit der überschüssigen Säure Ammonnitrat bildet.

In verdünnter Schwefelsäure löst sich Zink unter Wasserstoffentwicklung zu Zinksulfat (vgl. S. 28), und zwar erfolgt die Reaktion am besten, wenn das Zink nicht ganz rein ist.

Ein Stück chemisch reines Zink werde im Reagenzrohr mit verdünnter Schwefelsäure übergossen. Es erfolgt keine oder nur eine ganz geringfügige Gasentwicklung. Berührt man das Zinkstückchen mit einem Platindraht, so erfolgt sofort eine Gasentwicklung, die aber vom Platindraht ausgeht. Ebenso wird die Gasentwicklung sofort lebhaft, wenn einige Tropfen Kupfersalzlösung oder Bleisalzlösung zugesetzt werden.

Bei der Auflösung entzieht das in den Ionenzustand übergehende metallische Zink den Wasserstoffionen die elektrische Ladung, so daß der Wasserstoff in den Gaszustand versetzt wird. Der Übergang des Wasserstoffs in den Gaszustand erfolgt aber aus noch unbekanntem Gründen an der Oberfläche des Zinks schwerer, als an anderen Metallen, eine Erscheinung, die auch auftritt, wenn bei der Elektrolyse einer verdünnten Säure eine Kathode aus Zink verwendet wird, da in diesem Falle zum Hervorrufen der Wasserstoffentwicklung eine höhere Spannung erforderlich ist, als bei einer Kathode aus anderem Metall. Wird das Zink mit einem anderen Metall berührt, so erfolgt die Bildung des Zinkions und der Austritt des Wasserstoffs an verschiedenen Stellen, und gleichzeitig geht ein elektrischer Strom durch die Metalle und durch die Säure. Beim Zusatz von Kupfer oder Bleisalzlösung zu der zur Wasserstoffentwicklung verwendeten Säure wird das betreffende Metall auf dem Zink abgeschieden und so eine Berührung des Zinks mit dem anderen Metall herbeigeführt.

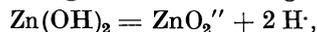
Reaktionen des Zinkions.

Man verwende eine Lösung des früher dargestellten Zinksulfats.

Natronlauge fällt, in geringen Mengen zugesetzt, weißes Zinkhydroxyd Zn(OH)_2 . Der Niederschlag löst sich sowohl in Säuren als auch im Überschuß der Lauge, da er ähnlich wie das Aluminiumhydroxyd amphoteren Charakter besitzt. Durch Säuren erfolgt die Lösung im Sinne der Gleichung:

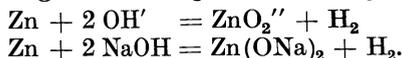


wobei die Wasserstoffionen der Säure die Hydroxylionen zum Verschwinden bringen. In Laugen tritt die Lösung ein nach der Gleichung:



weil hier die Hydroxylionen der Base die Wasserstoffionen unschädlich machen. Im letzten Falle entstehen die Zinkate, Verbindungen, die auch direkt durch Einwirkung starker Laugen auf metallisches Zink gebildet werden, unter Entwicklung von Wasserstoff.

Im Reagenzglase übergieße man Zinkstaub mit etwa 30 %iger Natronlauge. Es erfolgt, namentlich bei mäßiger Wärme, lebhaftere Wasserstoffentwicklung, und Zink geht in Lösung.



Die Zinkate sind Salze des Zinkhydroxyds, das starken Basen gegenüber das Verhalten einer schwachen Säure zeigt. Als Salze einer solchen schwachen Säure werden die Zinkate leicht hydrolytisch gespalten, namentlich beim Kochen ihrer Lösungen, da die Hydrolyse mit der Temperatur zunimmt.

Man versetze eine Zinksulfatlösung kalt mit soviel Natronlauge, daß der Zinkhydroxydniederschlag gerade gelöst wird, verdünne mit etwas Wasser und erhitze zum Sieden. Es fällt Zinkhydroxyd aus, das sich beim Erkalten durch Rückgang der Hydrolyse wieder auflöst.

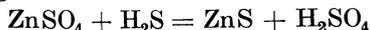
Ammoniak fällt ebenfalls zunächst weißes Zinkhydroxyd, das sich im Überschuß von Ammoniak wieder löst, da sich Komplexverbindungen mit dem Ion $\text{Zn}(\text{NH}_3)_n$ bilden, in dem n den Wert 2, 4 oder auch 6 haben kann. Außerdem findet ähnlich wie bei der Fällung der Magnesiumsalze durch Ammoniak eine Zurückdrängung der Dissoziation des Ammoniumhydroxyds statt durch die Ammoniumionen des gleichzeitig entstehenden Ammoniumsalses, wodurch die Reaktion zum Stillstand gebracht wird. In derselben Weise erklärt sich auch die Verhinderung der Ammoniakfällung und die Auflösung des Zinkhydroxydniederschlags durch Ammonsalze. Die Fällung unterbleibt, weil infolge der Zurückdrängung der Ammoniakdissoziation zu wenig Hydroxylionen vorhanden sind, die Auflösung erfolgt, weil durch Vereinigung der Ammoniumionen aus dem Salz mit den Hydroxylionen von dem gelösten Anteil des Niederschlags das Gleichgewicht zwischen Niederschlag und Lösung gestört wird.

Sodalösung fällt die Lösungen der Zinksalze vollständig. Gleichung? Der Niederschlag wird je nach den Fällungsbedingungen mehr oder weniger hydrolytisch gespalten, so daß basische Carbonate entstehen, denen die Formeln $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ und $\text{Zn}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ zuerteilt werden. Gegenwart von Ammoniak oder Ammonsalz hindert die Fällung in der Kälte durch Komplexbildung. Beim Kochen wird das Ammoniak ausgetrieben, und die Abscheidung findet statt.

Bariumcarbonat setzt sich nur mit Zinksulfat um, und **Natriumazetat** fällt Zinksalze überhaupt nicht.

Ferrocyankalium fällt einen weißen, gallertigen Niederschlag, das Zinksalz der Ferrocyanwasserstoffsäure Zn_2FeCy_6 . Gleichung?

Schwefelwasserstoff fällt aus neutralen Lösungen von Salzen des Zinks mit Mineralsäuren weißes Schwefelzink, ZnS , das bei Zusatz freier Mineralsäure wieder in Lösung geht. Da bei der Reaktion im Sinne der Gleichung



Säure frei wird, so bleibt die Fällung unvollständig. Lösungen, die freie Mineralsäure enthalten, werden von Schwefelwasserstoff überhaupt

nicht gefällt. Wird der mineralischen Lösung viel Natriumacetat zugesetzt (am besten in fester Form), so tritt die Fällung durch Schwefelwasserstoff ein, da der Dissoziationsgrad der Säure dann auf den der Essigsäure zurückgedrängt wird, der namentlich in Gegenwart von Natriumacetat so gering ist, daß er die Fällung nicht beeinträchtigt.

Schwefelammonium schlägt aus Zinksalzlösungen alles Zink als Zinksulfid nieder.

Cyankalium fällt aus Lösungen der Zinksalze zunächst weißes Zinkcyanid, $ZnCy_2$. In einem Überschuß von Cyankaliumlösung löst sich der Niederschlag auf und bildet das Komplexsalz $ZnCy_4K_2$, das beständig ist gegen Ammoniak, Natronlauge, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium, sogar beim Verdünnen und Erwärmen. Versetzt man aber eine Lösung dieses Salzes mit Natronlauge und leitet Schwefelwasserstoff ein, oder kocht man die natronalkalische Lösung mit Schwefelammonium bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs, so wird das Komplexsalz zerstört und das Zink als Zinksulfid gefällt. Die Reaktion kann benutzt werden, um das Zink neben den sämtlichen Metallen der Schwefelammoniumgruppe nachzuweisen.

Aus den im Laboratorium vorrätigen Lösungen stelle man unter Verwendung je eines Kubikzentimeters ein Gemisch her, das die Elemente Kobalt, Nickel, Eisen, Mangan, Aluminium, Chrom und Zink enthält.

3 ccm dieser Lösung versetze man mit Cyankalium im Überschuß und gebe verdünnte Natronlauge zu. Beim Kochen fallen Mangan und Chrom und eventuell etwas Eisen (wenn als Ferrisalz zugegen) heraus. Der Niederschlag wird abfiltriert, und das klare Filtrat wird mit Schwefelammonium versetzt und gekocht bis zum Verschwinden des Geruchs nach Ammoniak. Das Zink fällt dann als weißer Niederschlag aus.

Trockene Reaktionen. Rinmanns Grün. Die Reaktion wird am besten in der beim Aluminium beschriebenen Weise ausgeführt. Ein Stück quantitatives Filtrierpapier wird zuerst mit der Zinklösung, dann mit verdünnter Kobaltnitratlösung getränkt und verascht. Die Asche ist grün gefärbt durch die Verbindung ZnO_2Co .

Auf der Kohle vor dem Lötrohr. Auf einem Stück Holzkohle erhitze man ein Stückchen metallischen Zinks vor dem Lötrohr in der Oxydationsflamme. Das Zink schmilzt, verdampft und verbrennt zu Oxyd, das sich auf der Kohle absetzt und einen sogenannten Beschlag bildet, der in der Hitze gelb, in der Kälte weiß aussieht. Verbindungen des Zinks werden mit der gleichen Menge kalzinierter Soda gemischt, in eine auf der Holzkohle hergestellte Grube gebracht und mit dem Lötrohr in der Reduktionsflamme erhitzt. Die Verbindungen werden dabei bis zum Metall reduziert, aber das entstehende Metall verdampft und verbrennt in der äußeren Flamme, so daß auch hier nur ein Beschlag von Zinkoxyd erhalten wird. Durch Betupfen des Beschlags mit verdünnter Kobaltnitratlösung und abermaliges Erhitzen vor dem Lötrohr läßt sich auch auf der Kohle Rinmanns-Grün erzeugen.

Glasbeschläge. Die Beschläge können anstatt auf der Kohle auch auf Glas aufgefangen werden, ein Verfahren, das den Vorteil hat, daß die erhaltenen Beschläge sich leicht noch weiter untersuchen lassen.

Man schleift zu diesem Zwecke auf einem Stück Schmirgelpapier eine glatte Fläche an ein Stück Holzkohle und legt hinter die Grube, in der man die Probe erhitzt, ein Stückchen dünnes Glas, etwa vom Boden eines zerbrochenen Erlenmeyers, auf dem sich der Beschlag dann absetzt.

Ein kleiner Apparat zur Ausführung solcher Reaktionen ist von V. Goldschmidt¹⁾ angegeben worden und unter der Bezeichnung „Kohlehalter nach V. Goldschmidt“ im Handel zu haben. In diesem Halter (Fig. 12) wird ein größeres prismatisches Kohlenstück K_1 von zwei Haken und einer Schraube gefaßt. Durch einen mit einer Feder angezogenen Haken wird ein kleines Stück Holzkohle K_2 gegen das größere gedrückt. Auf dem kleineren Kohlenstück wird die Substanzprobe erhitzt, das größere dient als Unterlage für das Glasplättchen (P), das so liegt, daß es gerade an das kleinere Kohlenstück anstößt. Die

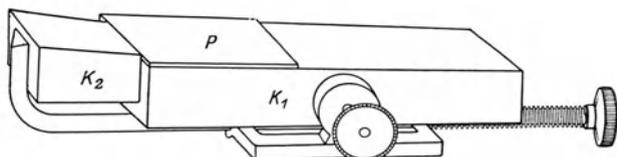


Fig. 12.
Kohlehalter.

Kohlenstücke für den Halter sind käuflich. Die kleinen Stücke werden nach Gebrauch durch Abreiben auf Schmirgelpapier gereinigt und sind so mehrmals verwendbar. Als Glasplättchen zum Aufsaugen der Beschläge lassen sich Objektträger verwenden, die man zuvor etwas anwärmt, um das Zerspringen zu vermeiden.

Mit einer Probe des oben gefällten Schwefelzinkniederschlags, die man mit Soda mischt, erzeuge man zwei Glasbeschläge. Den einen löse man in einem Tropfen verdünnter Salzsäure und fälle mit Soda oder Ferrocyankaliumlösung aus. Den anderen löse man in einem Tropfen verdünnter Salpetersäure, tupfe die Lösung mit einem Stückchen Filtrierpapier auf und versuche damit das Rinmannsche Grün zu erhalten.

¹⁾ Zeitschrift für Kristallographie und Mineralogie. Bd. 21, 329.

Die Elemente der Schwefelwasserstoffgruppe.

Die Schwefelwasserstoffgruppe umfaßt die Elemente, die von Schwefelwasserstoff in saurer Lösung als Sulfide gefällt werden. Durch ihr Verhalten gegen Schwefelammonium lassen sich die Sulfide in zwei Untergruppen teilen, nämlich in die Sulfide der Kupfergruppe, die in Schwefelammonium unlöslich sind, und die Sulfide der Arsengruppe, die von Schwefelammonium gelöst werden.

A. Die Elemente der Kupfergruppe.

Kadmium.

In einigen Reagenzgläsern übergieße man kleine Stücke des Metalls mit verdünnter Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure. Das Kadmium löst sich leicht in Säuren zu Salzen, deren Lösungen das zweiwertige Kadmiumion enthalten.

Reaktionen des Kadmiumions.

Natronlauge. Zu einem Kubikzentimeter Kadmiumsulfatlösung gebe man Natronlauge. Es fällt ein Niederschlag von weißem Kadmiumhydroxyd, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, unlöslich im Überschuß der Natronlauge. Das Kadmiumhydroxyd zeigt im Vergleich zum Zinkhydroxyd keinen sauren Charakter mehr.

Sodalösung fällt aus Kadmiumsalzlösungen basisches Karbonat, $\text{Cd}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, da die basischen Eigenschaften des Kadmiums doch nicht stark genug sind, um die hydrolytische Spaltung zu verhindern. Durch Ammonsalze wird die Reaktion gestört.

Ammoniak zeigt Kadmiumsalzen gegenüber das gleiche Verhalten wie bei Zinksalzen. Es fällt zunächst weißes Kadmiumhydroxyd, das im überschüssigen Ammoniak zu Komplexsalzen löslich ist, denen die Base $\text{Cd}(\text{NH}_3)_6(\text{OH})_2$ zugrunde liegt.

Schwefelwasserstoff fällt aus schwach mineral-sauren Lösungen das Kadmium als gelbes Sulfid, CdS , das in heißer etwa 10—20 %iger Salpetersäure oder Salzsäure löslich ist.

Schwefelammonium fällt ebenfalls Kadmiumsulfid. Im Überschuß des Fällungsmittels ist der Niederschlag fast ganz unlöslich, nur beim Erwärmen mit großen Mengen Schwefelammonium gehen geringe Mengen davon in Lösung.

Cyankalium fällt aus den Lösungen der Kadmiumsalze ein weißes Cyanid, CdCy_2 , das im Überschuß von Cyankaliumlösung löslich ist unter Bildung eines Komplexsalzes von der Formel CdCy_4K_2 mit dem Ion CdCy_4'' . In die Lösung des Komplexsalzes leite man Schwefelwasserstoff ein. Es fällt ein gelber Niederschlag von Kadmiumsulfid. Der Komplex CdCy_4'' ist in geringem Maße gespalten in die Ionen Cd'' und Cy' . Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff wird schon bei dieser kleinen Konzentration der Kadmiumionen das Löslichkeitsprodukt des sehr schwerlöslichen Kadmiumsulfids überschritten, und die Fällung kann eintreten.

Trockene Reaktionen. Eine Probe des oben gefällten Schwefelkadmiumniederschlags mische man mit Soda und erhitze auf der Kohle vor dem Lötrohr. Es entsteht ein gelbbrauner Beschlag mit weißem Anflug ohne Metallkorn. Mit einer anderen Probe werde ein Beschlag auf Glas erzeugt. Der weiße Anflug werde mit Silbernitratlösung betupft. Es erfolgt Schwarzfärbung. Charakteristische Reaktion.

Beschlagproben auf der Porzellanschale.

Nach einer von Bunsen angegebenen Methode lassen sich solche Beschläge oder Anflüge auch mit Hilfe des Bunsenbrenners auf glasierten Porzellanschalen erzeugen. Man unterscheidet dabei Oxydbeschläge und Metallbeschläge.

Zur Erzeugung eines Oxydbeschlages stellt man die Flamme des Bunsenbrenners auf halbe Höhe und reguliert die Luftzufuhr so, daß in der Flamme ein kleiner leuchtender Kegel erscheint, der aber nicht so groß sein darf, daß eine in die Flamme gehaltene, mit Wasser gefüllte Porzellanschale berußt wird. Die Substanz wird an dünnen, etwa millimeterstarken, Asbestfäden in die Flamme gebracht. Die außen glasierte Porzellanschale, auf der der Beschlag sich absetzt, wird zur Kühlung mit Wasser gefüllt und so gehalten, daß die äußerste Spitze der Flamme sie gerade noch berührt.

Zur weiteren Charakterisierung wird der Oxydbeschlag in einen Jodidbeschlag übergeführt, durch Behandeln mit einer Jodwasserstoff und Joddämpfe liefernden Flamme, die durch Verbrennen einer alkoholischen Jodlösung entsteht. Zur Herstellung eines Trägers für die zu verbrennende Jodtinktur wickelt man ein Stück Asbestschnur mit einem Platindraht derart zusammen, daß ein kleines Knäuel entsteht und schmilzt das freie Ende des Drahts in eine Glasröhre ein. Die Glasröhre wird in einen durchbohrten Stopfen, der die Flasche verschließt, die die Jodlösung enthält, so eingesteckt, daß der Asbestbausch in die Lösung eingetaucht ist.

Zur Erzeugung eines Sulfidbeschlages wird der Jodidbeschlag mit Schwefelammoniumdämpfen behandelt, was am einfachsten dadurch erreicht wird, daß die Schale auf ein Becherglas gestellt wird, dessen Boden mit Schwefelammonium bedeckt ist, das, wenn nötig, schwach erwärmt wird. Auch durch Bestreichen mit einem Glasstab, der mit Schwefelammonium befeuchtet ist, kann derselbe Zweck erreicht werden.

Auf die gleiche Methode kann die Einwirkung von Ammoniak auf den Jodidbeschlag studiert werden, indem das Becherglas mit konzentriertem Ammoniak anstatt mit Schwefelammonium beschickt wird.

Metallbeschläge entstehen, wenn die Dämpfe des verdampfenden Metalls auf der Porzellanschale aufgefangen werden, ehe sie Zeit haben, im oberen oxydierenden Teil der Flamme zu Oxyd zu verbrennen. Man erhitzt daher die Substanzprobe wieder in dem reduzierenden leuchtenden Kegel der Bunsenflamme und hält die Schale unmittelbar über die Probe, so daß sie von der Spitze des kleinen leuchtenden Kegels noch berührt wird. Daß aus der Flamme kein Ruß abgeschieden wird, ist selbstverständlich vor dem Versuch festzustellen. Durch Betupfen mit verdünnter Salpetersäure lassen sich die Beschläge lösen und nach dem Verdunsten der Salpetersäure durch Betupfen mit Reagentien noch weiter untersuchen.

Eine Probe des mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium gefällten Kadmiumsulfids erhitzt man in der Spitze der Bunsenflamme solange, bis der Schwefel abgeröstet ist, und erzeuge dann einen Oxydbeschlag damit. Der Beschlag ist gelbbraun bis dunkelbraun und zeigt einen weißen Anflug. Beim Betupfen mit Silbernitratlösung färbt sich der Anflug intensiv blauschwarz. Durch Ammoniak wird diese Färbung nicht verändert. Einen zweiten Oxydbeschlag behandle man mit der Jodtinkturflamme. Es entsteht weißes Jodid. Mit Ammoniak erfolgt keine Farbänderung, da sich ebenfalls weißes Hydroxyd bildet, dagegen färbt sich der Beschlag gelb bei Behandlung mit Schwefelammonium, da Kadmiumsulfid entsteht.

Kupfer.

Beim Kupfer sind zwei Oxydationsstufen bekannt, das Kupferoxydul Cu_2O und das Kupferoxyd CuO . Die von ihnen abstammenden Hydrate CuOH und $\text{Cu}(\text{OH})_2$ sind beide zur Salzbildung befähigt. Von dem Hydrat CuOH leiten sich die Kuprosalze ab, in denen das Kupfer einwertig angenommen wird, während von dem Hydroxyd $\text{Cu}(\text{OH})_2$ die Kuprisalze mit zweiwertigem Kupfer abstammen. In einigen Kuprosalzen (Halogeniden, Cyaniden, Rhodaniden) wird ein zweiwertiges Doppelatom $-\text{Cu}-\text{Cu}-$ angenommen, da die Dampfdichte des Kuprochlorids der Molekulargröße Cu_2Cl_2 entspricht.

Natronlauge. Zu einer Lösung von Kupfersulfat, bereitet aus dem früher dargestellten Präparat, gebe man Natronlauge. Es fällt ein blaugrüner Niederschlag.

Man verteile den Niederschlag auf zwei Reagenzgläser und versetze die eine Probe mit viel überschüssiger Natronlauge. Es erfolgt eine teilweise Lösung, und die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit erscheint blau gefärbt.

Die zweite Probe werde zum Sieden erhitzt. Der Niederschlag färbt sich schwarz.

Man gebe zu der Kupfervitriollösung zunächst einige Tropfen Hydroxylaminchloridlösung oder Traubenzuckerlösung und dann Natronlauge. Es fällt in der Kälte jetzt ein gelber Niederschlag, der sich in der Hitze rot färbt.

Zu der Kupfervitriollösung gebe man Weinsäurelösung und dann Natronlauge. Es erfolgt jetzt keine Fällung, sondern die Lösung färbt sich dunkelblau. Hydroxylamin- oder Hydrazinsalz fallen aus dieser Lösung schon in der Kälte einen gelben, beim Erhitzen rot werdenden Niederschlag. Traubenzucker fällt meist erst bei mäßigem Erwärmen einen roten Niederschlag. Die Reaktion wird zum Nachweis des Zuckers im pathologischen Harn verwendet. Als Reagens dient dabei die Fehlingsche Lösung, die aus gleichen Teilen einer Lösung von Kupfervitriol und einer natronalkalischen Seignettesalzlösung besteht.

Der blaugrüne Niederschlag, der mit Natronlauge in der Kälte fällt, ist Kuprihydroxyd $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Beim Kochen spaltet er Wasser ab und geht in ein noch wasserhaltiges Kuprioxyd über, dem die Formel $3\text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$ zukommt und das erst beim Glühen sämtliches Wasser abgibt. Ein großer Überschuß von Natronlauge bewirkt in geringem Maße Lösung des Niederschlages, vielleicht

unter Bildung einer Verbindung von der Formel $\text{Cu} \begin{matrix} \text{ONa} \\ \text{ONa} \end{matrix}$, die aber sehr unbeständig

ist und schon durch Wasser wieder gespalten wird. Bei Gegenwart von Reduktionsmitteln fällt Natronlauge in der Kälte gelbes Kuprohydroxyd $\text{Cu}(\text{OH})_2$, aus dem beim Erhitzen ebenfalls unter Wasserabspaltung das Oxydul Cu_2O wird. Weinsäure und andere organische hydroxylhaltige Verbindungen hindern die Fällung durch Natronlauge, da sie mit den Kupriionen Komplexionen bilden. Diese Komplexe sind aber nur in der Kuprisalzreihe beständig; durch Reduktionsmittel werden sie zerstört, und das Kuproion wird als Hydroxydul gefällt.

Ammoniak fällt aus Kupfervitriollösung zunächst ein blaugrünes basisches Sulfat SO_4 $\begin{matrix} \text{Cu} \cdot \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{Cu} \cdot \text{OH} \end{matrix}$, das sich im Überschuß des Fällungsmittels mit tiefblauer Farbe zu einem komplexen Kupramminsalz von der Formel $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ auflöst. Empfindliche und charakteristische Reaktion.

*** Darstellung des Tetramminkuprisulfats.** In einer Mischung aus 8 ccm konzentrierter Ammoniaklösung und 5 ccm Wasser werden 10 g gepulverter Kupfervitriol gelöst. Zu der Lösung, die eventuell durch ein Asbestfilter filtriert wurde, gibt man langsam 10 ccm Alkohol. Nach einigen Stunden scheiden sich aus der Lösung tief dunkelblaue Kristalle ab. Sie werden abgesaugt, zunächst mit einem Gemisch aus gleichen Raumteilen Alkohol und konzentrierter Ammoniaklösung, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und schließlich auf Filtrierpapier an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Sodalösung fällt ein basisches Karbonat von der Zusammensetzung CO_3 $\begin{matrix} \text{Cu} \cdot \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{Cu} \cdot \text{OH} \end{matrix}$

Schwefelwasserstoff. Eine verdünnte und angesäuerte Kupfersulfatlösung fälle man durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas oder durch Versetzen mit Schwefelwasserstoffwasser.

Der schwarze Niederschlag besteht größtenteils aus Kuprisulfid CuS , enthält aber daneben auch Kuprosulfid und Schwefel, infolge eines Zerfalls nach der Gleichung



An der Luft oxydiert sich der Niederschlag zu CuSO_4 .

Schwefelammonium fällt aus Kupfersalzlösungen ebenfalls Kupfersulfid, jedoch ist die Fällung nicht vollständig, da das Sulfid in Schwefelammonium und Alkalipolysulfiden sich etwas löst, während es in den Monosulfiden der fixen Alkalien unlöslich ist. Die Lösung erfolgt einerseits wahrscheinlich infolge des Entstehens eines Kupferammoniakkomplexes, andererseits zeigt das Kupfersulfid, namentlich bei der Fällung mit Schwefelammonium, große Neigung zur Bildung kolloidaler Lösungen. Auch bei der Fällung mit Schwefelwasserstoff aus verdünnten und neutralen Lösungen bleibt das Kupfersulfid leicht kolloidal gelöst und wird erst durch Zusatz von Säure ausgeflockt. Der bereits gefällte Niederschlag schließlich kann kolloidal gelöst werden von reinem Wasser und auch von schwefelwasserstoffhaltigem Wasser. Es empfiehlt sich daher beim Auswaschen eines Kupfersulfidniederschlags Wasser zu verwenden, das Schwefelwasserstoff enthält, zur

Vermeidung der Oxydation zu Sulfat, und einen Elektrolyten, etwa Chlorammonium, um die Bildung einer kolloidalen Lösung zu verhindern.

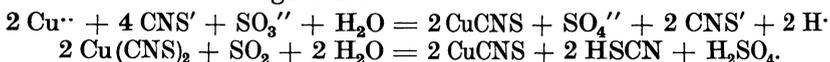
Ferrocyanid fällt aus Kupfersalzlösungen rotbraunes Kupferferrocyanid Cu_2FeCy_6 . Bei sehr geringen Mengen Kupfer tritt nur eine Rotfärbung auf. In Ammoniak ist der Niederschlag löslich, da sich Komplexionen $(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4)^{+2}$ bilden. Am besten geht die Reaktion, die sehr empfindlich und charakteristisch ist, in essigsaurer Lösung. Neutrale Lösungen werden deshalb mit Essigsäure angesäuert, während Lösungen, die Mineralsäure in größeren Mengen enthalten, mit Natriumazetat essigsauer gemacht werden.

Kaliumrhodanid. Zu einer nicht zu verdünnten Lösung von Kupfersulfat gebe man Rhodankaliumlösung. Es erfolgt ein schwarzer Niederschlag oder bei größerer Verdünnung Dunkelfärbung.

Der Niederschlag werde eventuell unter Zusatz von Wasser kurze Zeit gekocht. Er färbt sich weiß.

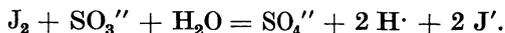
Dieselbe Erscheinung tritt ein auf Zusatz einer Schwefligsäurelösung oder einer Hydroxylaminchloridlösung. Man versetze die Kupfersulfatlösung zuerst mit Schwefligsäurelösung oder mit Hydroxylaminchloridlösung und dann erst mit Rhodankalium. Es fällt jetzt sofort ein weißer Niederschlag.

Kupriionen und Rhodanionen vereinigen sich zunächst zu schwarzem Kuprirhodanid $\text{Cu}(\text{CNS})_2$, das aber eine Rhodangruppe abspaltet und in das weiße Kuprorhodanid übergeht, wobei die abgespaltene Rhodangruppe wahrscheinlich durch Oxydationsreaktionen zerstört wird. Durch ein Reduktionsmittel wird die abgespaltene Rhodangruppe in Rhodanwasserstoff übergeführt:



Das Rhodanür entsteht noch leichter, wenn schon bei der Fällung ein Reduktionsmittel zugegen ist, so daß es gar nicht erst zur Bildung des Kuprirhodanids kommt.

Kaliumjodid reagiert mit Kuprisalzen unter Ausscheidung von Jod und Fällung von Kuprojodid. Der Niederschlag ist weiß. Seine Farbe wird aber verdeckt durch das ausgeschiedene Jod. Außerdem wirkt das freie Jod lösend auf den Niederschlag ein. Wird Schwefligsäurelösung zugesetzt, so wird die weiße Farbe des Kuprojodids sichtbar, und außerdem wird die Fällung vollständig, da durch die schweflige Säure das Jod zu Jodwasserstoff reduziert wird:



Cyankalium. Zu einer Kupfersalzlösung gebe man tropfenweise Cyankaliumlösung. Es fällt ein gelbbrauner Niederschlag, der in der Kälte allmählich, rascher beim Erwärmen oder auf Zusatz von schwefliger Säure weiß wird. Wird die Cyankaliumlösung im Überschuß zugesetzt, so löst sich der anfänglich entstehende Niederschlag wieder auf.

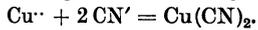
Man prüfe das Verhalten dieser Lösung gegen Natronlauge und gegen Schwefelwasserstoff. Es erfolgt keine Fällung.

Einen anderen Teil der Lösung versetze man vorsichtig mit Salpetersäure und erwärme. Es fällt zuerst ein Niederschlag, der sich beim Erwärmen löst.

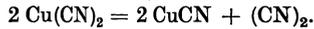
Eine Kupfersalzlösung werde mit Ammoniak im Überschuß versetzt, so daß eine tiefblaue Lösung von Kuprammoniumsalz entsteht, und dann mit Cyankaliumlösung. Es tritt Entfärbung ein.

Man prüfe das Verhalten der blauen Kuprammoniumsalzlösung gegen Schwefelwasserstoff und desgleichen das Verhalten der mit Cyankalium entfärbten Lösung gegen dieses Reagens. Die Kuprammoniumsalzlösung wird gefällt, in der entfärbten Lösung entsteht kein Niederschlag.

Kuprionen und Cyanionen geben zunächst gelbbraunes Kupricyanid

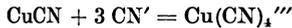


Aus diesem Cyanid wird Cyan abgespalten und es entsteht Kuprocyanid

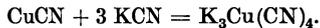


Die Abspaltung wird durch die Gegenwart von schwefliger Säure erleichtert, da diese die Cyangruppen in Cyanwasserstoff überführt.

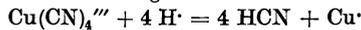
In einem Überschuß von Cyankalium löst sich das Kuprocyanid zu einem Komplexsalz auf.



oder in anderer Schreibweise:

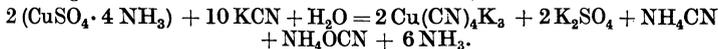


Das entstandene Kuprocyanid ist außerordentlich beständig. Es wird weder durch Natronlauge noch durch Schwefelwasserstoff gefällt, da in seinen Lösungen keine freien Kupferionen mehr vorhanden sind. Es unterscheidet sich dadurch von der entsprechenden Kadmiumverbindung, die durch Schwefelwasserstoff gefällt wird, ein Unterschied, der in der Analyse zur Trennung des Kupfers vom Kadmium verwendet wird. Durch Säure wird das Komplexsalz zerstört, unter vorübergehender Abscheidung von Kuprocyanid, aus dem bei energischer Einwirkung der Säure Blausäure ausgetrieben wird:



Gleichzeitig geht, wenn eine oxydierende Säure, wie Salpetersäure angewandt wird, das Kuprosalz in Kuprisalz über.

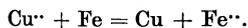
Kuprammoniumsalze werden durch Cyankalium ebenfalls in Kuprocyanid übergeführt und, da dieses Salz farblos ist, entfärbt.



Das Ammoniak tritt dabei mit den freiwerdenden Cyangruppen zu Ammoniumcyanid und Ammoniumcyanat zusammen. Das verschiedene Verhalten der gefärbten und der entfärbten Lösung gegen Schwefelwasserstoff erklärt sich aus der geringeren Beständigkeit des Kuprammoniumkomplexes gegen dieses Reagens.

Durch metallisches Eisen oder Zink wird aus Kupfersalzlösungen das Kupfer metallisch abgeschieden, während Eisen dabei in Lösung geht. Man halte eine Messerklinge oder einen Nagel in eine Kupfervitriollösung.

Der Vorgang ist bedingt durch die größere Elektroaffinität des Eisens, das in der Spannungsreihe (vgl. S. 29) vor dem Kupfer steht. Das Eisen vermag daher den Kupferionen des gelösten Salzes die Ladung zu entziehen und sie metallisch abzuscheiden, während es selbst sich löst und in den Ionenzustand übergeht.



Trockene Reaktionen. Reduktion der Kupfersalze am Kohlesodastäbchen. Eine Probe Kupfervitriol mit Soda gemischt werde am Kohlesodastäbchen reduziert. Beim Zerdrücken und Zerreiben der

Schmelze mit Wasser im Achatschälchen setzt sich das Kupfer in Form glänzender roter Metallfitter am Boden des Schälchens ab und kann durch Abschlämmen isoliert werden. Die Metallfitter bringe man auf ein Uhrglas, löse sie in einigen Tropfen Salpetersäure, verdampfe die Lösung zur Trockene und nehme mit etwas Wasser wieder auf. Mit der erhaltenen Kupfersalzlösung lassen sich mehrere Reaktionen ausführen.

Man zieht zu diesem Zweck aus einer Glasröhre einige Kapillarfäden aus und bringt mit Hilfe eines solchen Kapillarröhrchens einzelne Tropfen der Lösung auf ein Uhrglas. In gleicher Weise gibt man mit anderen Kapillarröhrchen die Reagentien zu den einzelnen Tropfen, wie z. B. Natronlauge, Ammoniak und Ferrocyankalium.

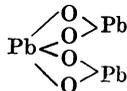
Perlreaktionen. Borax- und Phosphorsalzperlen werden durch Kupfersalze blau bis blaugrün gefärbt. In der Hitze zeigt die Perle mehr gelbgrüne Farbe. In der Reduktionsflamme ist die Perle farblos, solange sie heiß ist, in der Kälte wird sie rotbraun und undurchsichtig durch Abscheidung von Kupferoxydul und eventuell Metall. Die Reduktion erfolgt noch leichter, wenn eine Spur metallisches Zinn oder Zinnchlorür an die Perle gebracht wird.

Flammenreaktion. Flüchtige Kupferverbindungen färben die Flamme grün bis blau. Besonders intensiv tritt die Reaktion bei den Halogenverbindungen auf.

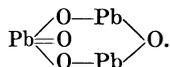
Man befeuchte ein Stückchen Kupferdraht mit etwas Salzsäure und halte es dann in den äußeren Rand der Bunsenflamme. Die Flamme wird grün gefärbt. Sobald das gebildete Chlorid verflüchtigt ist, wird die Flamme wieder farblos, da das Kupferoxyd, das sich beim Erhitzen bildet, bei der Temperatur des Bunsenbrenners nicht flüchtig ist. Nach Befeuchten mit Salpetersäure tritt beim Glühen des Drahtes ebenfalls eine Grünfärbung der Flamme auf, weil bei der Zersetzung des entstandenen Kupfernitrates Sauerstoff frei wird, der die Temperatur der Flamme so weit erhöht, daß Spuren von Kupferoxyd verflüchtigt werden, die die Färbung bewirken.

Blei.

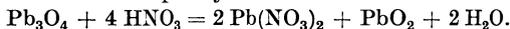
Das Blei bildet mehrere Sauerstoffverbindungen. Die niedrigste ist das Bleisuboxyd, Pb_2O , das analytisch keine Bedeutung hat. Von dem Oxyd PbO , dem Bleioxyd oder der Bleiglätte, stammen die meisten Salze des Bleies ab. Das zugehörige Hydroxyd $Pb(OH)_2$ hat amphoterer Charakter und löst sich in starken Basen. Es entstehen dabei die Plumbite, die in ihren Lösungen die Ionen PbO_2^{2-} und PbO_2H^- enthalten. Von dem Oxyde PbO_2 , dem Bleisuperoxyd, leiten sich ebenfalls Salze mit dem Ion Pb^{3+} ab, die aber nur wenig beständig sind. Dagegen sind beständige Verbindungen bekannt, in denen das Hydrat des Bleisuperoxyds als saurer Bestandteil auftritt. So kann z. B. die Mennige, Pb_3O_4 , aufgefaßt werden als das Bleisalz der Orthobleisäure



oder als das basische Bleisalz eines wasserärmeren Hydrats, der Metableisäure



Beim Behandeln mit Salpetersäure verhält sich die Mennige wie ein Gemisch aus Bleioxyd und Bleisuperoxyd. Teilweise löst sie sich als Bleinitrat, ein anderer Teil bleibt ungelöst als Bleisuperoxyd.



Man übergieße in zwei Reagenzgläsern kleine Stückchen Blei mit Salzsäure und mit Schwefelsäure. In beiden Fällen wird das Metall nur wenig angegriffen, da unlösliche Salze entstehen, die es als Kruste bedecken und vor dem weiteren Angriff der Säure schützen.

An feuchter Luft oxydiert sich Blei und bildet Bleihydroxyd, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, aber nur oberflächlich, da auch hier das Oxydationsprodukt einen schützenden Überzug bildet. Reines Wasser greift Blei ebenfalls an, da namentlich unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs Bleihydroxyd gebildet wird, das sich in Wasser in geringem Maße löst. In gewöhnlichem Quellwasser, das Sulfate und Karbonate gelöst enthält, entstehen die unlöslichen Bleisalze dieser Säure, die sich auf dem Metall schützend ablagern. Es kann daher zu Leitungsröhren für Quellwasser verarbeitet werden, nicht aber für destilliertes Wasser.

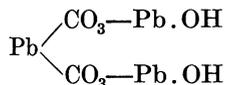
Darstellung von Bleinitrat. In einem Kölbchen übergießt man 10 g Blei mit etwa 50 cem 25 %iger Salpetersäure und erwärmt auf einer Asbestplatte. Konzentrierte Salpetersäure würde nur eine momentane Einwirkung geben, da das entstandene Bleinitrat sich in der konzentrierten Säure nicht löst. Die klare Lösung wird in einer Porzellanschale am besten auf dem Wasserbad auf ein kleines Volum eingedunstet und zum Kristallisieren stehen gelassen. Die von den Kristallen abge-gossene Mutterlauge gibt beim weiteren Eindampfen noch eine zweite Kristallisation. Die gesamte Kristallmenge wird in einem Trichter, in dem eine Glaskugel liegt, gesammelt und zur Reinigung aus Wasser umkristallisiert. Man berechne dabei, wieviel Wasser für die erhaltene Menge zur Umkristallisation erforderlich ist, wenn 1 Gewichtsteil Bleinitrat 0,7 Gewichtsteile Wasser von 90° zur Lösung braucht.

Reaktionen des Bleiions.

Natronlauge fällt aus einer Bleisalzlösung Bleihydroxyd, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, löslich im Überschuß zu Plumbit, $\text{Pb}(\text{ONa})_2$. Gleichung?

Ammoniak fällt ebenfalls einen Niederschlag von Bleihydroxyd, der aber im Überschuß des Fällungsmittels nicht löslich ist, da das Ammoniak eine zu schwache Base ist.

Soda fällt ein basisches Karbonat, das als



formuliert werden kann. Ein Gemenge von basischen Karbonaten wechselnder Zusammensetzung ist das Bleiweiß, das als Malerfarbe im Großen dargestellt wird.

Salzsäure und Chloride geben Bleichlorid, PbCl_2 , einen weißen Niederschlag, der aus heißem Wasser schön kristallisiert in Form von Nadeln; **Jodionen** geben einen analog zusammengesetzten intensiv gelben Niederschlag von Bleijodid, PbJ_2 , das aus Wasser in schimmernden gelben Blättchen kristallisiert.

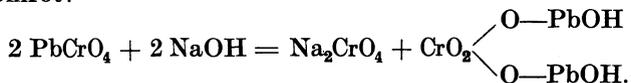
Man erzeuge die beiden Niederschläge durch Fällen einer Bleinitratlösung mit Salzsäure und mit Jodkaliumlösung. Die Niederschläge lasse man absitzen, dekantiere, koche mit Wasser, bis eben Lösung eingetreten ist, und lasse kristallisieren.

Bei der Fällung des Bleijodids ist ein Überschuß von Jodkaliumlösung zu vermeiden, da sich das Bleijodid in überschüssiger Jodkaliumlösung als Kaliumbleijodid, K_2PbJ_4 , mit dem Komplexion PbJ_4'' wieder auflöst.

Kaliumchromat fällt gelbes Bleichromat, eine Verbindung, die wegen ihrer intensiven gelben Farbe als Malerfarbe, Chromgelb, verwendet wird. Der Niederschlag ist unlöslich in Essigsäure, dagegen löslich in Salpetersäure und viel Alkalilauge:



Mit wenig Alkalilauge entsteht beim Erwärmen ein basisches Salz, das Chromrot:



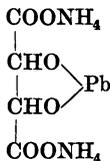
Schwefelsäure und Sulfationen fällen aus Bleisalzlösungen weißes, schwerlösliches Bleisulfat.

In überschüssiger Alkalilauge löst sich der Niederschlag unter Bildung von Plumbit.

Salpetersäure wirkt ebenfalls merklich lösend auf den Niederschlag. Aus den SO_4'' -Ionen, die in geringem Maße von dem Niederschlag in Lösung geschickt werden, entstehen infolge der hohen Wasserstoffionenkonzentration, die durch die Zugabe von Salpetersäure bedingt wird, HSO_4' -Ionen. Dadurch wird das Gleichgewicht zwischen Niederschlag und Lösung gestört, so daß ein Teil des Niederschlags in Lösung gehen muß.

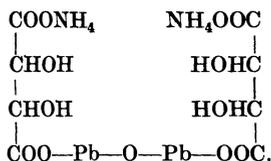
Schließlich ist Bleisulfat löslich in Ammontartratlösung bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak.

Die Lösung beruht auf der Bildung eines löslichen Komplexsalzes, für das entweder die Formel eines bleiweinsäuren Ammoniums



angenommen wird, oder nach Kahlenberg¹⁾ die kompliziertere Formel

¹⁾ Zeitschrift für physikalische Chemie 17, 577.



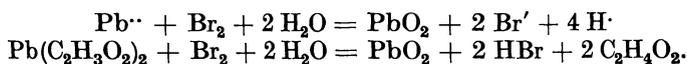
Schwefelwasserstoff fällt aus schwach sauren, neutralen und alkalischen Lösungen schwarzes Bleisulfid, PbS. Bei Gegenwart großer Mengen freier Salzsäure fällt mitunter vorübergehend ein roter Niederschlag von der Formel $\text{Pb}_2\text{Cl}_2\text{S}$. In Schwefelalkalilösung ist das Bleisulfid unlöslich. Es löst sich dagegen in verdünnter, etwa 20 %iger Salpetersäure in der Wärme im Sinne der Gleichung:



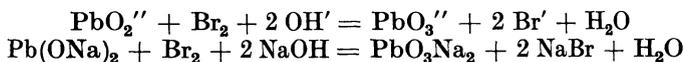
Von konzentrierter Salpetersäure wird das Bleisulfid zum Teil gelöst, zum Teil zu Bleisulfat oxydiert:



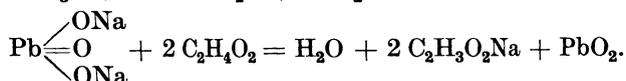
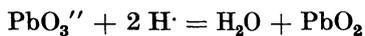
Starke Oxydationsmittel wie Brom in essigsaurer Lösung oder Chlorkalk fallen beim Erwärmen aus Bleisalzen Bleisuperoxyd PbO_2 :



Bei Einwirkung von Brom und Alkalilauge entsteht zunächst Alkaliplumbat, aus dem durch Zusatz von Essigsäure das Bleisuperoxyd abgeschieden wird:



und



Trockene Reaktionen. Auf der Kohle. Bleiverbindungen, mit Soda gemischt vor dem Lötrohr auf der Kohle erhitzt, geben ein Metallkorn und einen Beschlag von Bleioxyd, der heiß dunkelgelbe, kalt hellgelbe Farbe zeigt.

Am Kohlesodastäbchen reduzieren sich Bleiverbindungen sehr leicht. Man erhitze eine kleine Probe des Bleisulfatniederschlags am Kohlesodastäbchen. Das Metall läßt sich in der Achatschale leicht plattdrücken und isolieren. Man löse es auf dem Uhrglas in einigen Tropfen Salpetersäure, dampfe zur Trockene und nehme mit Wasser auf. Von der Lösung bringe man mit Kapillarröhrchen einzelne Tropfen auf Uhrgläser und gebe auf die gleiche Weise die oben erwähnten Reagentien dazu.

Beschlagschalreaktionen. Mit einer Probe Bleisulfid, die man zuvor abgeröstet hat, werde zunächst ein Metallbeschlag erzeugt. Er ist schwarz und löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure.

Eine zweite Probe diene zur Herstellung des Oxydsbeschlags. Er ist schwach hellgelb und kaum auf der Schale sichtbar. Durch Behandeln mit der Jodtinkturflamme geht er in den eigelben Jodidbeschlag über. Wird der Jodidbeschlag mit Ammoniak beblasen, so verschwindet er vorübergehend und erscheint nach dem Verdunsten des Ammoniaks wieder. Schwefelammoniumdämpfe führen den Jodidbeschlag in den schwarzen Sulfidbeschlag über.

Wismut.

Das Wismut ist ein sprödes, glänzendes Metall, das bei 268° schmilzt und in Salpetersäure sich löst zu dem Salz $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$, dem Wismutnitrat.

5 g metallisches Wismut löse man in Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,2 unter Erwärmen auf. Die Lösung wird, eventuell nach dem Abgießen, auf dem Wasserbad auf ein kleines Volum, nicht etwa zur Trockene, eingedampft. Einen kleinen Teil der konzentrierten Lösung gieße man in viel Wasser. Es fällt ein weißer Niederschlag von basischem Nitrat.

Die Salze des Wismuts werden sehr leicht hydrolytisch gespalten, da das ihnen zugrunde liegende Wismuthydroxyd nur sehr schwach basischen Charakter hat. Der durch Wasser erzeugte Niederschlag von basischem Wismutnitrat hat je nach den Fällungsbedingungen bezüglich der Temperatur und Konzentration wechselnde Zusammensetzung. Es wird formuliert als $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ oder auch als



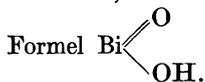
abgeleitet von einem wasserärmeren Hydrat.

Noch leichter als das basische Nitrat bildet sich das basische Chlorid $\text{Bi} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$, das auch noch unlöslicher ist und daher eine noch vollständigere Abscheidung des Wismuts gestattet. Es wird auch als Bismutylchlorid bezeichnet, da man der Gruppe $-\text{Bi}=\text{O}$ den Namen Bismutyl erteilt hat. Es fällt aus dem Wismutchlorid durch Wasserzusatz, oder aus dem salpetersauren Salz mit Wasser und einigen Tropfen Kochsalzlösung.

Man verdünne eine Probe der oben dargestellten Wismutnitratlösung mit Wasser und verdünnter Salpetersäure, so daß kein Niederschlag entsteht, und setze dann etwas Chlornatriumlösung zu.

Natronlauge. Wird zu Wismutsalzlösungen Natronlauge gebracht, so fällt ein weißer Niederschlag. Bei geringen Mengen Natronlauge besteht der Niederschlag aus basischem Salz, mehr Natronlauge fällt das Hydroxyd $\text{Bi}(\text{OH})_3$. Da dieses Hydroxyd einen sauren Charakter kaum mehr aufweist, ist es im Überschuß des Fällungsmittels unlöslich. Nur in großen Mengen stark konzentrierter Lauge findet in geringem Maße Auflösung statt. Erfolgt die Fällung mit Natronlauge in

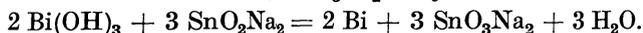
der Hitze, so entsteht unter Wasserabspaltung ein Hydroxyd von der



Oxydationsmittel wie Chlor, Brom oder Wasserstoffsuperoxyd färben den Niederschlag hellbraun, da dann ein Derivat des fünfwertigen Wismuts, die Wismutsäure HBiO_3 oder ein Superoxydhydrat gebildet wird.

Durch energische Reduktionsmittel, wie **Zinnchlorür und Natronlauge** wird der Hydroxydniederschlag zu schwarzem metallischem Wismut reduziert.

Zu einem Kubikzentimeter einer Lösung von Stannochlorid gebe man so viel verdünnte Natronlauge, daß der zuerst ausfallende Niederschlag von Stannohydroxyd, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, sich zu Natriumstannit, $\text{Sn}(\text{ONa})_2$, auflöst. Die klare Lösung gebe man zu der natronalkalischen Fällung von Wismuthydroxyd hinzu; es erfolgt Schwarzfärbung, da das Wismut metallisch fein verteilt abgeschieden wird, während sich das Natriumstannit zu Natriumstannat, SnO_3Na_2 , oxydiert.



Zur Bereitung der Natriumstannitlösung darf keine konzentrierte Natronlauge verwendet werden, da in stark alkalischen Stannitlösungen ein Teil des Stannits sich selbst zu Stannat oxydiert auf Kosten eines anderen Teils, der zu metallischem Zinn reduziert wird, das sich als grauer Niederschlag abscheidet.

Ammoniak fällt ebenfalls das Hydroxyd, das auch hier unlöslich ist im Überschuß, da keine Neigung zur Bildung von Komplexsalzen besteht.

Cyankalium fällt gleichfalls Hydroxyd, da ein etwa primär entstehendes Cyanid sofort hydrolysiert werden müßte.

Chromationen fallen aus Wismutsalzlösungen ein lebhaft gelb gefärbtes Bismutylchromat $\text{CrO}_4(\text{BiO})_2$. Der Niederschlag ist in Salpetersäure leicht löslich, in Essigsäure schwer löslich. Er ähnelt sehr dem Niederschlag von Bleichromat. Er unterscheidet sich von ihm charakteristisch durch sein Verhalten gegen Natronlauge. Bleichromat löst sich in Natronlauge auf unter Bildung von Natriumchromat und Plumbit (vgl. S. 102), während das Bismutylchromat in Wismuthydroxyd übergeht, das in Natronlauge unlöslich ist und durch sein Verhalten gegen Natriumstannitlösung genauer identifiziert werden kann.

Man fälle die beiden Niederschläge nebeneinander und vergleiche die beiden Reaktionen.

Schwefelwasserstoff fällt aus Wismutsalzlösungen bei Gegenwart nicht zu großer Mengen Säure Wismuttrisulfid, Bi_2S_3 , ebenso wie aus neutraler und alkalischer Lösung. Das Sulfid ist braun gefärbt und löst sich nicht in Schwefelalkalien, wohl aber in heißer etwa 20 % iger Salpetersäure.

Trockene Reaktionen. Auf der Kohle mit dem Lötrohr erhitzt geben Wismutverbindungen ein sprödes Metallkorn und einen gelben Beschlag.

Am Kohlesodastäbchen erhält man ebenfalls ein Metallkorn, das in der beim Blei und Kupfer beschriebenen Weise in Salpetersäure gelöst und zu Reaktionen verwendet werden kann.

Beschlagschalreaktionen. Metallbeschlag: Schwarz, in Salpetersäure schwer löslich.

Oxydbeschlag. Schwach gelb. Man betupfe den Beschlag mit einer Natriumstannitlösung. Er wird schwarz. Sehr empfindliche, charakteristische Reaktion.

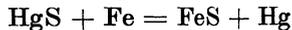
Einen zweiten Oxydbeschlag führe man in den Jodidbeschlag über. Dieser ist braun gefärbt und zeigt einen hellroten, verhauchbaren Anflug, der vielleicht auf die Bildung von Wismutjodwasserstoffsäure BiJ_4H zurückzuführen ist.

Der Ammoniakbeschlag, der aus dem Jodidbeschlag durch Belasen mit Ammoniak leicht zu erhalten ist, ist orange gefärbt.

Der Sulfidbeschlag, am besten durch Betupfen des Jodidbeschlags mit Schwefelammonium zu erhalten, ist dunkelbraun.

Quecksilber.

* **Darstellung des Metalls aus Zinnober:** 23 g Zinnober und etwas mehr als die nach der Gleichung

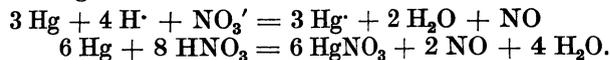


berechnete Menge Eisenpulver werden innig gemischt in einer kleinen schwer schmelzbaren Retorte erhitzt. Das abdestillierende Quecksilber wird in einem kleinen Kölbchen aufgefangen. Der Versuch ist wegen der Giftigkeit der Quecksilberdämpfe unter einem gut ziehenden Abzuge auszuführen.

Das Metall ist nicht löslich in Salzsäure, dagegen löst es sich in konzentrierter Schwefelsäure, in Salpetersäure und in Königswasser.

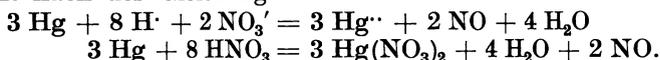
Bei der Auflösung entstehen je nach den Versuchsbedingungen entweder Merkursalze, die sich von dem Oxyd Hg_2O ableiten, oder Merkurisalze, denen das Oxyd HgO zugrunde liegt.

Darstellung von Merkuronitrat. 10 g Quecksilber übergieße man in einer Porzellanschale mit etwa 50 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1,1 und lasse 24 Stunden in der Kälte stehen. Die gebildeten Kristalle von Merkuronitrat werden nach dem Abgießen der Mutterlauge und des überschüssigen Quecksilbers auf Ton gelegt und getrocknet. Die Einwirkung der Salpetersäure verläuft in der Kälte im Sinne der Gleichung:

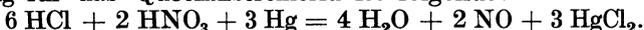


Zur Bereitung einer Lösung von Merkuronitrat verreise man die Kristalle des Salzes mit ungefähr 30 %iger Salpetersäure in der Reibschale und gebe dann warmes Wasser zu. Beim Versuch das Merkuronitrat in reinem Wasser zu lösen erfolgt leicht Zersetzung und Bildung basischer Verbindungen. Zu Lösungen, die längere Zeit aufbewahrt werden sollen, gibt man etwas metallisches Quecksilber.

Darstellung von Merkurinitrat. 5 g Quecksilber erhitzte man in einer Porzellanschale mit 30 ccm 30 % iger Salpetersäure. Die Lösung werde auf ein Volum von ungefähr 5 ccm eingedampft und mit Wasser aufgenommen. Sie enthält das Salz $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, das Merkurinitrat, das entsteht nach der Gleichung:

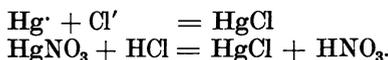


Darstellung von Merkurichlorid. 5 g Quecksilber erwärme man mit soviel Königswasser, daß gerade Lösung erfolgt. Die Lösung dampfe man in einer Porzellanschale zur Trockene und kristallisiere das entstandene Quecksilberchlorid aus heißem Wasser um. Die Bildungsgleichung für das Quecksilberchlorid ist folgende:



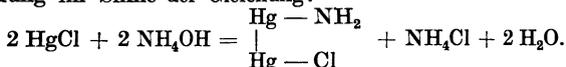
Reaktionen der Merkurosalze.

Merkuroionen werden von Chlorionen als weißes unlösliches Merkurchlorid gefällt:

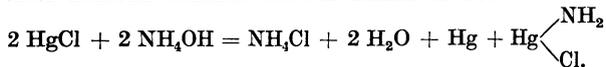


Das Merkurchlorid führt den Namen Kalomel, abgeleitet von den griechischen Worten *καλόν μέλας*, was soviel wie schönes Schwarz bedeutet, da es beim Übergießen mit Ammoniak schwarz wird.

Die Schwarzfärbung kann erklärt werden durch die Bildung einer Merkuramidoverbindung im Sinne der Gleichung:



Nach einer anderen Annahme soll ein Zerfall eintreten nach der Gleichung

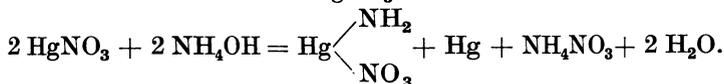
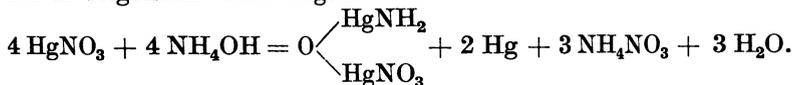


Es würde danach eine Merkuramidoverbindung entstehen, und die Schwarzfärbung würde durch das in feiner Verteilung metallisch ausgeschiedene Quecksilber bewirkt.

Ammoniak direkt zu einer Lösung von Merkurinitrat gebracht, fällt ebenfalls einen schwarzen Niederschlag, der entweder aus einem

Gemisch von metallischem Quecksilber und dem Salz $\text{O} \begin{array}{l} \swarrow \text{HgNH}_2 \\ \searrow \text{HgNO}_3 \end{array}$ besteht oder aus einem Gemisch von Quecksilber und der Verbindung

$\text{Hg} \begin{array}{l} \swarrow \text{NH}_2 \\ \searrow \text{NO}_3 \end{array}$. Die beiden Möglichkeiten der Reaktion finden ihren Ausdruck in folgenden Gleichungen:



Natronlauge schlägt aus Lösungen von Merkursalzen schwarzes Quecksilberoxydul, Hg_2O , nieder, an Stelle des eigentlich zu erwartenden Hydroxyduls. Gleichung? Der Niederschlag löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure. Beim Erhitzen oder bei längerer Einwirkung des Lichtes erleidet er Zersetzung unter Abscheidung von Quecksilber und Bildung von Quecksilberoxyd.

Kaliumpyrochromat fällt aus schwach salpetersauren Lösungen von Merkursalzen rotes Merurochromat, Hg_2CrO_4 . Gleichung? Bei Abwesenheit von Salpetersäure fällt der Niederschlag dunkler aus; vielleicht hat er unter diesen Bedingungen die Zusammensetzung $3\text{Hg}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{Hg}_2\text{O}$.

Kaliumjodid tropfenweise zu einer Merkursalzlösung gegeben, fällt zunächst einen grüngelben Niederschlag von Merurojodid, der aber sehr rasch sich dunkel färbt, da er in Merurojodid und metallisches Quecksilber zerfällt. Bei Zugabe eines Überschusses von Jodkaliumlösung wird er rein grau, da das Merurojodid zu einer Komplexverbindung gelöst wird, so daß das metallische Quecksilber allein zurückbleibt.

Schwefelwasserstoff fällt aus Merkursalzlösungen ein Gemisch von Merkursulfid und metallischem Quecksilber, da das Merkursulfid nicht beständig ist und sich sofort zersetzt.

Reaktionen der Merkurisalze.

Salzsäure fällt Merkurionen nicht.

Ammoniak erzeugt in den Lösungen der Merkurisalze einen weißen Niederschlag, dessen Zusammensetzung von den Versuchsbedingungen abhängig ist.

So fällt aus einer Merkurichloridlösung eine Merkuriamidoverbindung,

$\text{Hg} \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{Cl} \end{cases}$, das weiße unschmelzbare Präzipitat, so genannt, weil sich die

Verbindung beim trockenen Erhitzen ohne vorheriges Schmelzen verflüchtigt. Der Niederschlag ist löslich in Säuren und in Chlorammoniumlösung. Bei Gegenwart von Ammonsalzen bleibt daher die Fällung aus.

Werden Merkurinitratlösungen mit Ammoniak gefällt, so entsteht eine weiße Oxyamidoverbindung von der Formel $\text{O} \begin{cases} \text{Hg}-\text{NH}_2 \\ \text{Hg}-\text{NO}_3 \end{cases}$.

Natronlauge fällt aus Merkursalzlösung, wenn sie in geringer Menge zugesetzt wird, basisches Salz, im Überschuß zugegeben dagegen Quecksilberoxyd, HgO . Gleichung? Bei der Fällung aus der Lösung des Chlorides ist ein besonders großer Überschuß an Natronlauge erforderlich, um eine vollständige Fällung zu erzielen, weil die Halogenverbindungen eine sehr viel geringere Dissoziation zeigen als die Salze der Sauerstoffsäuren. Der Niederschlag ist gelb gefärbt und in starker Säure leicht löslich. Er hat dieselbe Zusammensetzung wie das rote Quecksilberoxyd, das durch Erhitzen des Metalls an der Luft

entsteht. Der Unterschied in der Farbe beruht darauf, daß das gefällte Oxyd sich in viel feinerer Verteilung befindet. Beim Erhitzen zerfällt das Oxyd in Metall und Sauerstoff.

Man erhitze in einem Reagenzrohr eine Messerspitze voll Quecksilberoxyd und prüfe das entweichende Gas mit einem glimmenden Span.

Schwefelwasserstoff fällt Merkurisalze aus schwach saurer Lösung als schwarzes Sulfid, HgS . Gleichung? Als Zwischenprodukte bei der Fällung treten gewöhnlich bei unzureichenden Mengen von Schwefelwasserstoff weiße Niederschläge von der Zusammensetzung $2 \text{HgS} \cdot \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ oder $2 \text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$ auf, die bei Zuführung ausreichender Schwefelwasserstoffmengen in das schwarze Sulfid übergehen. Umgekehrt können diese Verbindungen aus dem Sulfid zurückgebildet werden durch Behandlung mit verdünnter heißer Salpetersäure, in der das Sulfid unlöslich ist.

In Schwefelammonium ist das Quecksilbersulfid ebenfalls unlöslich, dagegen löst es sich in Schwefelnatrium- oder Schwefelkaliumlösung

bei Gegenwart von Ätzalkalien zu Quecksilberalkalisulfid, z. B. $\text{Hg} \begin{cases} \text{SK} \\ \text{SK} \end{cases}$.

Die Verbindung ist jedoch nicht sehr beständig, da sie schon beim Verdünnen mit Wasser zum Teil schon wieder zerfällt. Auch durch Ammoniumchloridlösung wird das Quecksilbersulfid wieder abgeschieden.

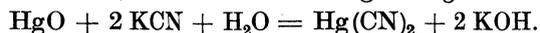
Dissoziation und Kompleksalzbildung bei den Halogeniden und dem Cyanid.

Eine besondere Stellung nehmen bei den Merkurisalzen die Halogen-derivate und das Cyanid ein, durch ihre sehr geringe elektrolytische Dissoziation. Am stärksten gespalten unter den Halogeniden ist das Chlorid, doch ist bei ihm die Dissoziation wesentlich geringer als bei den Salzen mit Sauerstoffsäuren.

Man versetze eine Lösung von Rhodankalium einmal mit Merkurichloridlösung und in einem zweiten Versuch mit Merkurinitratlösung. Im zweiten Fall scheidet sich das schwerlösliche Merkurirhodanid aus, während im ersten Fall kein Niederschlag entsteht, da die Merkurichloridlösung nicht soviel Merkurionen enthält, als zur Erreichung des Löslichkeitsproduktes des Merkurirhodanids erforderlich sind.

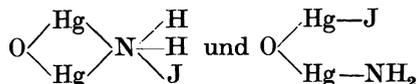
Eine analoge Reaktion tritt mit Kaliumpyrochromat ein. Man versetze eine Merkurinitratlösung mit einer Lösung von Kaliumpyrochromat und Natriumazetat. Es fällt rotgelbes Merkurichromat HgCrO_4 . Aus Merkurichloridlösungen wird dagegen kein Niederschlag gefällt.

Fast gar nicht dissoziiert ist das Quecksilbercyanid. Seine Lösung leitet den elektrischen Strom kaum besser als Wasser, und zeigt weder die Reaktionen des Quecksilbers noch die des Cyanions. Nur von Schwefelwasserstoff wird es unter Abscheidung des Sulfides zerlegt. Man übergieße eine Probe Quecksilberoxyd mit Cyankaliumlösung. Das Oxyd löst sich auf, und es wird Kalilauge frei gemäß der Gleichung:



Der geringen Dissoziation der Merkurihalogenide entspricht die Neigung zur Bildung von Komplexsalzen.

Man versetze eine Lösung von Merkurichlorid mit Jodkaliumlösung. Es entsteht ein im ersten Augenblick gelber sofort rot werdender Niederschlag von Quecksilberjodid HgJ_2 , der sich im Überschuß der Jodkaliumlösung zu dem komplexen Salz HgJ_4K_2 auflöst. Aus dieser Lösung wird durch starke Basen kein Quecksilberoxyd gefällt. Die alkalische Auflösung des Quecksilberjodids in Jodkalium wird als Neßlersches Reagens bezeichnet und dient zum empfindlichen Nachweis von sehr kleinen Mengen Ammoniak, z. B. im Trinkwasser (vgl. S. 24). Die Konstitution des Niederschlags, der durch Ammoniak aus dem Neßlerschen Reagens gefällt wird, ist nicht völlig geklärt. Es werden für ihn meistens die Formeln

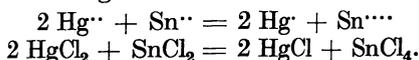


angenommen.

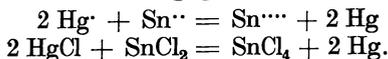
Reduktion der Merkurisalze.

Reduktionsmittel führen Merkurionen zunächst in Merkuroidionen und dann in metallisches Quecksilber über. Aus Merkurosallösungen wird direkt metallisches Quecksilber abgeschieden.

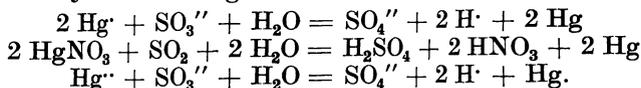
Zinnchlorürlösung fällt aus Merkurisalzlösung einen weißen Niederschlag von Kalomel und geht dabei selbst in Zinnchlorid über.



Bei energischerer Einwirkung, am besten durch Erwärmen mit einem Überschuß von Zinnchlorürlösung geht die Reduktion weiter:



Auch durch schweflige Säure werden Quecksilbersalze reduziert. Aus Merkurinitrat wird leicht, aus Merkurinitrat etwas schwerer, metallisches Quecksilber abgeschieden.



Aus Merkurichloridlösung fällt schweflige Säure zunächst Merkurichlorid. Die Reduktion zum Metall kann hier nur durch Erwärmen mit einem beträchtlichen Überschuß des Reduktionsmittels erzwungen werden.

Sehr leicht erfolgt die Reduktion durch Hydrazinsulfat oder Hydroxylaminchlorid. Beide Reagentien fällen das Quecksilber aus ammoniakalischer, chlorammoniumhaltiger Lösung glatt als Metall.

Metalle wie Kupfer, Eisen und Zink scheiden aus Lösungen von Quecksilbersalzen das Metall ab. Auf diese Reaktion ist ein von Jannasch angegebener Nachweis für kleine Quecksilbermengen gegründet.

In eine Lösung eines Quecksilbersalzes bringt man ein kleines Stück Kupferblech. Das Quecksilberion gibt, da es eine geringere Elektroaffinität besitzt als das Kupfer, seine Ladung ab und wird metallisch abgeschieden:



Das abgeschiedene Quecksilber amalgamiert das Kupfer, so daß es beim Reiben silberglänzend erscheint. Bringt man das Stückchen Kupferblech in einem Reagenzrohr mit einem Körnchen Jod zusammen und erhitzt mäßig, so bildet sich alsbald ein Sublimat von Quecksilberjodid, und zwar zunächst die gelbe Modifikation, die rasch in die rote übergeht.

Bei sehr geringen Quecksilbermengen kann man auch das amalgamierte Kupferblech mit einem Kriställchen Jod zusammen auf einen Objektträger legen und mit einem Uhrgläschen bedecken.

Nach längerem Stehen bilden sich hier schon bei gewöhnlicher Temperatur Kristalle von Quecksilberjodid, die man unter dem Mikroskop beobachten kann.

Trockene Reaktionen der Quecksilberverbindungen.

Im Glühröhrchen. Eine kleine Probe eines Quecksilbersalzes werde mit der vier- bis fünffachen Menge kalzinierter Soda gemischt, in ein Glühröhrchen gebracht und mit Soda etwa einen Zentimeter hoch überschichtet. Erhitzt man von oben anfangend zunächst die Soda und dann das Gemisch, so erfolgt Reduktion zu metallischem Quecksilber, das in den oberen, kälteren Teil des Röhrchens destilliert und sich hier als Metallspiegel absetzt.

Das Quecksilbersalz wird durch die Soda bei der Reaktion zu Karbonat umgesetzt, das bei der hohen Temperatur in Sauerstoff, Kohlendioxyd und das Metall zerfällt. Die Reaktion versagt bei dem Quecksilberjodid, das ohne zersetzt zu werden aus dem Gemisch sich verflüchtigt.

Auf der Beschlagschale kann ein Metallbeschlag in der gewöhnlichen Weise durch Erhitzen der Probe am Asbeststäbchen in der Reduktionsflamme erhalten werden. Besser erhält man einen Beschlag auf der Porzellanschale, wenn man in einem kurzen Glühröhrchen die Reaktion sich vollziehen läßt und den Beschlag auf einer über das Röhrchen gehaltenen Schale auffängt.

Man bringe in ein 2 cm langes, halbzentimeterweites Röhrchen das Gemisch von Soda und Quecksilbersalz in erbsengroßer Menge, darüber eine Schicht Soda bis an den Rand des Röhrchens. Das Röhrchen fasse man mit einer Zange oder umwickle es mit einem Platindraht, der in eine Glasröhre eingeschmolzen ist, und halte es mit der Mündung senkrecht nach oben in eine auf halbe Höhe eingestellte Bunsenflamme. Unmittelbar über die Mündung des Röhrchens halte man eine mit kaltem Wasser halb gefüllte Schale, auf der man die Quecksilberdämpfe auffängt.

Der Metallbeschlag läßt sich mit einem Stückchen Filtrierpapier zu kleinen, mit der Lupe deutlich erkennbaren Quecksilberkügelchen zusammenschieben.

Durch Behandlung mit der Jodtinkturflamme gibt er den gelben bis karminroten Jodidbeschlag, und dieser geht bei Behandlung mit Schwefelwasserstoff in den schwarzen Sulfidbeschlag über.

B. Die Elemente der Arsengruppe.

Arsen.

Ein Stückchen Arsen werde in einem Reagenzrohr mäßig erhitzt. Es geht ohne zu schmelzen in einen braungelben Dampf über, der sich an den kälteren Teilen des Rohres kristallinisch niederschlägt als spiegelnder Beschlag.

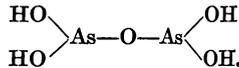
Neben dem kristallinischen Arsen existiert auch noch das amorphe, von dem mehrere Arten bekannt sind. Es entsteht, wenn der Arsendampf rasch auf sehr niedrige Temperaturen abgekühlt wird. Zunächst bildet sich das außerordentlich unbeständige gelbe Arsen, das nicht metallisch ist, sich in Schwefelkohlenstoff löst und an der Luft sich leicht oxydiert, ein Analogon zu dem weißen Phosphor. Gleichzeitig entstehen eine schwarze und eine graue Modifikation. Alle drei gehen sehr schnell, namentlich unter Einwirkung von Wärme und Licht in das kristallinische Arsen über.

Ein anderes Stückchen Arsen bringe man in die Mitte eines beiderseits offenen Glasröhrchens und erhitze es, während man das Röhrchen schräg nach aufwärts hält. Bei Luftzutritt verbrennt das Arsen und gibt ein weißes Sublimat von Arsentrioxyd.

Das Arsen bildet zwei Sauerstoffverbindungen, das Arsentrioxyd As_2O_3 und das Arsenpentoxyd As_2O_5 . Beim Verbrennen entsteht das Trioxyd, das Anhydrid der arsenigen Säure, das gewöhnlich als Arsenik bezeichnet wird. Durch Umsublimieren kann es in Form einer amorphen, glasigen Masse erhalten werden, die allmählich porzellanartig wird, indem sie in den kristallinischen Zustand über-

geht. Zu dem Oxyd As_2O_3 gehört ein Hydroxyd $As \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$, die orthoarsenige Säure,

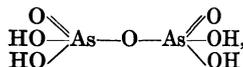
und ein anderes wasserärmeres, die metaarsenige Säure $As \begin{matrix} \text{O} \\ \text{OH} \end{matrix}$ Von den Salzen, die diese Hydrate, die vorwiegend sauren Charakter besitzen, zu bilden vermögen, leiten sich die Alkalisalze von der metaarsenigen Säure, die Schwermetallsalze von der orthoarsenigen Säure ab. Durch Wasseraustritt zwischen zwei Molekülen der orthoarsenigen Säure entsteht eine pyroarsenige Säure



Alle drei Säuren existieren nicht in freiem Zustand. Dagegen ist das Hydrat des

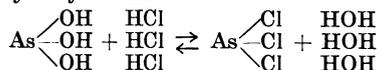
Oxydes As_2O_5 , die Arsensäure $As \begin{matrix} \text{O} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ beständig. Auch von ihr leitet sich eine

Metaarsensäure $As \begin{matrix} \text{O} \\ \text{OH} \end{matrix}$ durch Abspaltung von Wasser aus einem Molekül und eine Pyroarsensäure,



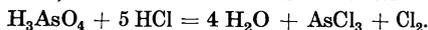
durch Austritt von Wasser aus zwei Molekülen ab. Da aber die beiden Säuren sehr leicht durch Wasseraufnahme in die Orthoarsensäure übergehen, so ist nur diese analytisch wichtig.

Andererseits vermag das Arsen auch Verbindungen zu bilden, in denen es als Kation auftritt. So entsteht ein Trichlorid AsCl_3 durch direkte Vereinigung von Arsen mit Chlor. Es ist eine bei 134° siedende Flüssigkeit, die durch Wasser sehr leicht hydrolysiert wird. Eine Lösung von Arsentrioxyd in Salzsäure enthält neben dem Arsentrichlorid auch stets das Trihydroxyd, da der Auflösungs-vorgang infolge der Hydrolyse umkehrbar ist.



Das Mengenverhältnis zwischen Chlorid und Hydroxyd hängt ab von der Konzentration der Chlorwasserstoffsäure. Wird eine Lösung von arseniger Säure in konzentrierter Salzsäure, die den größten Teil des Arsens als Chlorid enthält, gekocht, so entweicht mit dem Chlorwasserstoff zusammen auch Arsentrichlorid. Wird während des Kochens Chlorwasserstoffgas eingeleitet, wodurch der Chlorwasserstoff auf seiner höchstmöglichen Konzentration erhalten wird, so läßt sich das Arsen quantitativ als Chlorid aus der Lösung verflüchtigen.

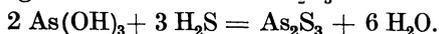
In der fünfwertigen Form vermag das Arsen derartige Verbindungen nicht mehr zu bilden. Ein Pentachlorid existiert nicht, und wenn die Arsensäure mit Salzsäure behandelt wird, so entsteht das Trichlorid unter Abspaltung von Chlor.



Reaktionen der arsenigen Säure.

Eine Messerspitze voll Arsenigsäureanhydrid werde in einem Erlenmeyerkölbchen mit etwa 30 ccm Wasser gekocht. Die Löslichkeit ist ziemlich gering und abhängig davon, ob das Produkt kristallinisch oder amorph ist. Im ersten Falle ist die Löslichkeit größer, im zweiten geringer. Sie wird meist als $\frac{1}{300}$ bis $\frac{1}{30}$ angegeben.

Schwefelwasserstoff färbt wässrige Lösungen von arseniger Säure gelb, ohne einen Niederschlag abzuscheiden. Wird die mit Schwefelwasserstoff behandelte Lösung mit etwas Salzsäure versetzt und eventuell erwärmt, oder wird der Schwefelwasserstoff in eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung, am besten unter Erwärmen, eingeleitet, so fällt ein gelber Niederschlag von Arsentrisulfid As_2S_3 .



Das Ausbleiben des Niederschlages bei Abwesenheit von Salzsäure erklärt sich dadurch, daß das Arsentrisulfid zunächst kolloidal gelöst bleibt. Die kolloidale Lösung ist in diesem Falle eine Suspension von Arsentrisulfid in so ungeheuer feiner Verteilung, daß die einzelnen Teilchen weder sichtbar sind, noch durch Filter zurückgehalten werden können. Der Zusatz von Salzsäure hebt den kolloidalen Zustand auf und flockt das Trisulfid aus.

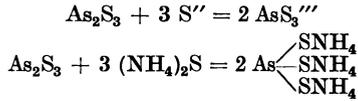
Man filtriere den Sulfidniederschlag auf einem glatten Filter ab, wasche ihn aus und teile ihn in drei Teile.

Einen Teil übergieße man in einer Schale mit konzentrierter Salzsäure und erwärme. Das Arsentrisulfid löst sich nicht in Salzsäure. Nur bei sehr langem Kochen mit Salzsäure kann eine geringfügige Auflösung erzielt werden. Konzentrierte Salpetersäure löst es dagegen unter Oxydation zu Arsensäure und Schwefelsäure. Ebenso wird es von ammoniakalischem Wasserstoffsperoxyd zu den gleichen Produkten oxydiert.

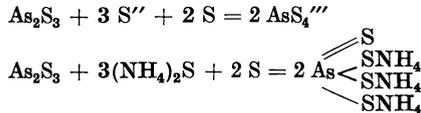
Den zweiten Teil digeriere man mit Schwefelammoniumlösung. Das Arsensulfid löst sich auf. Aus der Lösung wird es durch Zusatz von verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure wieder ausgefällt.

Den dritten Teil des Niederschlags erwärme man mit Ammonkarbonatlösung. Auch hierin löst sich das Trisulfid auf und fällt durch Säurezusatz wieder aus.

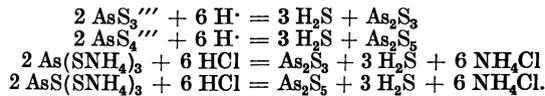
Mit Schwefelammonium reagiert das Arsentrisulfid im Sinne der Gleichung



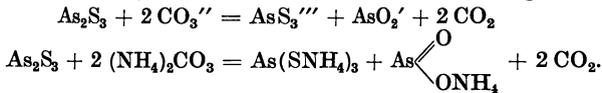
Es wird das Ammoniumsalz der sulfarsenigen Säure $\text{As} \begin{array}{l} \text{SH} \\ \text{SH} \\ \text{SH} \end{array}$ gebildet, die sich von der orthoarsenigen Säure durch Ersatz der Sauerstoffatome durch Schwefel herleitet und nur in ihren Salzen bekannt ist. Wird gelbes Schwefelammonium zur Auflösung des Arsensulfides verwendet, so löst es sich als das Ammoniumsalz der Sulfarsensäure $\text{As} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{SNH}_4 \\ \text{SNH}_4 \\ \text{SNH}_4 \end{array}$, die der Orthoarsensäure entspricht und ebenso wie die sulfarsenige Säure frei nicht beständig ist.



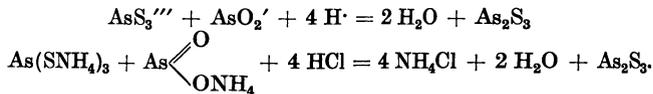
Versetzt man daher die Lösungen der Sulfosalze mit Säure, so fällt entweder das Trisulfid oder das Pentasulfid aus, da die freierwerdende Sulfosäure sofort zerfällt.



Ammonkarbonat löst das Arsensulfid teils als Sulfosalz wie das Schwefelammonium, ein anderer Teil wird in Ammoniumarsenit übergeführt.

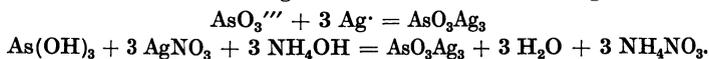


Säurezusatz fällt auch hier das Sulfid wieder aus. Die Fällung wird jedoch nur vollständig, wenn dabei Schwefelwasserstoff eingeleitet wird, da bei der Zersetzung ein Verlust an Schwefelwasserstoff nicht zu vermeiden ist, so daß ein Teil des als Ammoniumarsenits gelösten Arsens in Lösung bleiben kann.



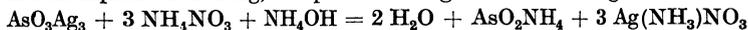
Silbernitrat fällt die wässrige Lösung der arsenigen Säure nicht. Auf Zusatz von ein bis zwei Tropfen Ammoniak (am Glasstab zuzugeben) fällt das gelbe Silbersalz der arsenigen Säure, AsO_3Ag_3 . Ein Überschuß von Ammoniak löst den Niederschlag. Beim Kochen scheidet die ammoniakalische Lösung des Niederschlags metallisches Silber ab.

Der Silberarsenitniederschlag entsteht nach der Gleichung:

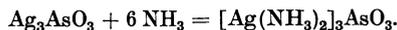


Das Ammoniak hat den Zweck, die bei der Fällung freierwerdende Säure zu neutralisieren, die den Niederschlag sonst wieder löst. Andererseits wirkt Am-

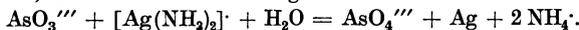
moniak in größeren Mengen selbst lösend auf den Niederschlag, indem es ihn entweder in Ammoniumarsenit überführt oder, nach anderer Auffassung, durch Bildung einer Komplexverbindung, entsprechend folgenden Gleichungen:



oder

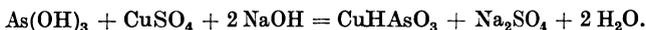


Die Silberausscheidung erfolgt schließlich durch die Reduktionswirkung der arsenigen Säure, die in Arsensäure übergeht.

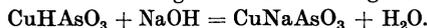


Kupfersulfatlösung in kleinen Mengen zu der Lösung der arsenigen Säure gegeben, fällt keinen Niederschlag. Auf Zusatz einiger Tropfen Natronlauge fällt ein gelbgrüner Niederschlag von saurem Kupriarsenit, das sogenannte Scheelesche Grün. Wurde anfänglich zuviel Kupfersulfat zugegeben, so erscheint der Niederschlag mehr blaugrün durch beigemengtes Kupferhydroxyd. In überschüssiger Natronlauge löst sich der Niederschlag mit blauer Farbe, und beim Kochen der Lösung scheidet sich rotes Kupferoxydul ab.

Arsenige Säure, Kupfersulfat und Natronlauge reagieren nach der Gleichung:



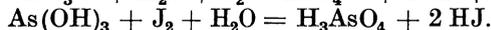
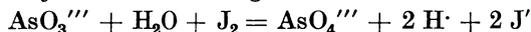
Der Überschuß von Natronlauge bewirkt Bildung des neutralen Salzes:



Beim Kochen übt die arsenige Säure wieder Reduktionswirkung aus:



Jodjodkaliumlösung wird von arseniger Säure entfärbt, wobei ebenfalls eine Oxydation der arsenigen Säure zu Arsensäure stattfindet.



Da aber andererseits Arsensäure in saurer Lösung aus Jodwasserstoff leicht Jod in Freiheit setzt, so muß, wenn die Reaktion vollständig verlaufen soll, die freiwerdende Säure gebunden werden. Es wird dies erreicht durch Zugabe von Natriumbikarbonat, da Natronlauge oder Soda selbst auf die Jodjodkaliumlösung einwirken.

Man versetze zur Ausführung der Reaktion die Arsenigsäurelösung im Reagenzrohr mit einem Überschuß von Natriumbikarbonatlösung, oder man löse eine Federmesserspitze Arsenigsäureanhydrid in Natronlauge auf, säuere an mit Salzsäure und übersättige diese mit Natriumbikarbonat. Zu der Lösung gebe man tropfenweise eine Lösung von Jod in Jodkalium. Die Reaktion dient zur titrimetrischen Bestimmung der arsenigen Säure.

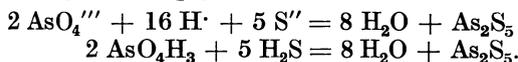
Übergang der arsenigen Säure in Arsensäure und Reaktionen der Arsensäure.

2 g Arsenigsäureanhydrid werden in einer Porzellanschale mit etwa 10 ccm konzentrierter Salpetersäure übergossen und bis zur völligen Lösung erwärmt.

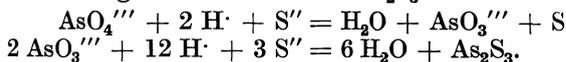


Wenn die Oxydation beendet ist, wird die überschüssige Salpetersäure verdampft. Die Arsensäure bleibt als sirupöser Rückstand zurück und wird in etwa 100 ccm Wasser aufgenommen.

Schwefelwasserstoff fällt aus einer eiskalten, stark salzsauren Lösung von Arsensäure, wenn er in raschem Strom eingeleitet wird, einen zitronengelben Niederschlag von As_2S_5 .



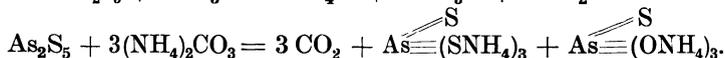
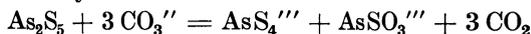
Bei Gegenwart kleinerer Mengen Säure tritt zunächst eine in der Kälte langsam, in der Hitze schneller verlaufende Reduktion der Arsensäure zu arseniger Säure ein, unter Abscheidung von Schwefel. Als dann erfolgt die Fällung als Arsentrisulfid As_2S_3 .



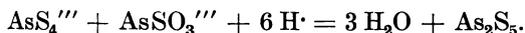
Fällt man mit Schwefelwasserstoff in warmer, stark salzsaure Lösung, so entsteht ein Gemisch von Arsenpentasulfid und -trisulfid. Das Pentasulfid löst sich nicht in Salzsäure; durch konzentrierte Salpetersäure oder ammoniakalisches Wasserstoffsperoxyd wird es zu Arsensäure und Schwefelsäure oxydiert. In Schwefelalkalien und Ammonkarbonat löst es sich ebenso wie das Trisulfid unter Bildung von sulfarsensaurigen Salzen:



oder als Sulfoxyarsenat:

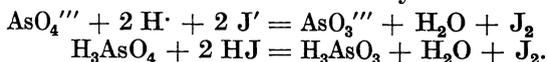


Durch Säure wird aus diesen Lösungen das Pentasulfid wieder ausgefällt.

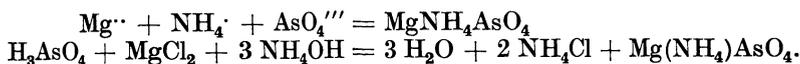


Silbernitrat fällt aus der Arsensäurelösung zunächst keinen Niederschlag. Wird in derselben Weise wie bei der arsenigen Säure Ammoniak zugesetzt, so entsteht ein schokoladebrauner Niederschlag von arsensaurem Silber Ag_3AsO_4 . Gleichung? In Salpetersäure und Ammoniak ist der Silberniederschlag löslich. Beim Kochen der ammoniakalischen Lösung scheidet sich kein Silber ab.

Jodkaliumlösung. Zu einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung von Arsensäure gebe man eine Jodkaliumlösung. Es erfolgt Ausscheidung von Jod. In saurer Lösung hat das Arsenation das Bestreben, in Arsenit-oxid überzugehen und wirkt daher wie ein Oxydationsmittel:



Magnesiainmischung, bereitet aus Magnesiumchloridlösung, Ammoniak und soviel Ammoniumchlorid, daß der anfänglich entstehende Niederschlag sich wieder löst, fällt die Arsensäure in Form eines weißen kristallinischen Niederschlags von Magnesiumammoniumarsenat, $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{AsO}_4$. (Charakteristische Reaktion.)



Der Niederschlag ist analog zusammengesetzt wie der Phosphorsäureniederschlag. Er zeigt auch die gleiche Kristallform und geht beim Glühen in analoger Reaktion in ein Salz der Pyroarsensäure über (vgl. S. 58).

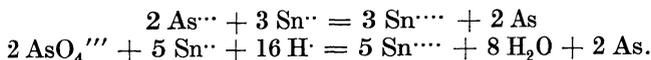


Von dem Ammoniummagnesiumphosphat läßt sich der Arsenniederschlag leicht unterscheiden durch sein Verhalten gegen Schwefelwasserstoff in saurer Lösung.

Auch gegen Ammoniummolybdat zeigt die Arsensäure ein ähnliches Verhalten wie die Phosphorsäure, nur ist die Reaktion weniger empfindlich. 2 ccm Ammonmolybdatlösung werden tropfenweise mit Salpetersäure versetzt bis zur Wiederauflösung des ausfallenden weißen Niederschlags. Zu der klaren Lösung gebe man 2—3 Tropfen der Arsensäurelösung und erwärme mäßig. Es bildet sich ein gelber Niederschlag von der Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_3[\text{AsO}_4(\text{MoO}_3)_{12}]$.

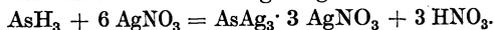
Reaktionen, die bei beiden Oxydationsstufen eintreten.

Bettendorffs Probe. In etwa 5 ccm konzentrierter Salzsäure löse man soviel festes Zinnchlorür auf, daß eine gesättigte Lösung entsteht. Zu dieser Lösung, dem sogenannten Bettendorffschen Reagens gebe man in zwei Reagenzgläsern je eine Probe Arsenigsäurelösung und Arsensäurelösung. In beiden Fällen tritt Dunkelbraunfärbung ein und bei Gegenwart von viel Arsen scheidet sich ein schwarzer Niederschlag von elementarem Arsen ab.

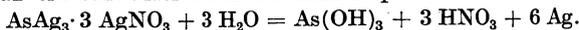


Probe von Gutzeit. In einem Reagenzrohr wird Zink mit Salzsäure übergossen und eine Probe der Arsenlösung zugegeben. In den oberen Teil des Reagenzrohres schiebt man einen Bausch Watte, um von der Gasentwicklung mitgeführte Säuretröpfchen zurückzuhalten. Die Mündung des Rohres wird mit einem Stückchen Filtrierpapier bedeckt, auf das ein Kriställchen Silbernitrat gelegt wird. Der Kristall färbt sich alsbald gelb und beim Befeuchten mit Wasser entsteht ein schwarzer Fleck auf dem Papier.

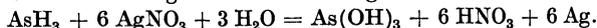
Durch den naszierenden Wasserstoff aus dem Zink und der Salzsäure werden die säurelöslichen Arsenverbindungen reduziert zu Arsenwasserstoff AsH_3 . Dieser gibt mit dem Silbernitrat zunächst eine gelb gefärbte Verbindung:



Durch Wasser wird die Verbindung unter Abscheidung metallischen Silbers zerlegt, so daß ein schwarzer Fleck auf dem Papier entsteht.



Außerdem reagiert der Arsenwasserstoff auch mit der in das Papier aufgesaugten Silbernitratlösung unter Abscheidung von metallischem Silber



Probe von Marsh. Sehr empfindlich und für den Nachweis der kleinsten Arsenmengen geeignet ist die Probe von Marsh, die besonders bei

forensischen Untersuchungen angewendet wird. Sie beruht auf der Eigenschaft des Arsenwasserstoffs an der Luft zu Wasser und Arsenigsäureanhydrid zu verbrennen, bei Erhitzung unter Luftabschluß dagegen in Arsen und Wasserstoff zu dissoziieren.

Zur Ausführung der Probe versieht man einen Erlenmeyerkolben mittels eines doppelt durchbohrten Korks mit einem Trichterrohr und Gasableitungsrohr, das in ein halb mit Watte, halb mit gekörntem Chlorkalzium beschicktes Rohr mündet. An dieses schließt sich eine Röhre aus schwer schmelzbarem Glase, die an einigen Stellen vor dem Gebläse etwas verengt und am Ende zu einer nach oben gerichteten Spitze ausgezogen ist (Fig. 13). Sie wird zweckmäßig durch ein Stativ unterstützt, damit sie sich beim Erhitzen nicht verbiegt.

In den Entwicklungskolben bringt man reines Zink und etwas Wasser, prüft auf Dichtigkeit des Apparats und setzt durch Eingießen von reiner konzentrierter Salzsäure die Wasserstoffentwicklung in Gang. Wenn nötig kann ein Tropfen Platinchlorid zugegeben werden (vgl. S. 90). Zunächst wird durch den Wasserstoff die Luft aus dem Apparat ausgetrieben.

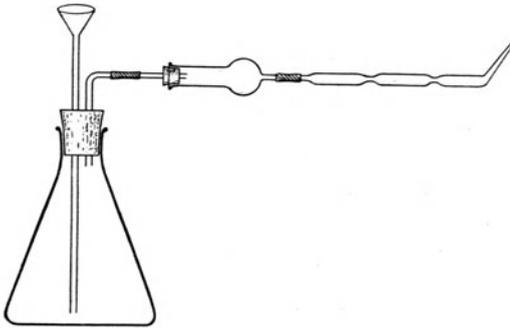


Fig. 13.
Apparat zum Arsennachweis nach Marsh.

aus einem ebenfalls mit reinen Materialien beschickten Kippchen Apparat entnommen wird.

Ist die Luft aus dem Apparat verdrängt (Probe!), so wird der Wasserstoff am Ende des schwer schmelzbaren Rohres entzündet und ein blinder Versuch angestellt. Die schwer schmelzbare Röhre wird mit dem Bunsenbrenner an einer Verengung erhitzt. Bei vollkommener Reinheit von Zink und Säure darf kein Anflug von metallischem Arsen auftreten.

Nun bringt man durch das Trichterrohr eine Arsenlösung in den Entwicklungskolben. Als bald macht sich an der vorher farblos brennenden Wasserstoffflamme eine fahlblaue Färbung bemerkbar, sowie bei größeren Mengen Arsen ein weißer Rauch von Arsenigsäureanhydrid.

Hält man eine kalte Porzellanschale in die Flamme hinein, so erfolgt durch diese Abkühlung der Flamme eine nur unvollkommene Verbrennung und das Arsen scheidet sich in Form eines metallisch glänzenden, dunkeln Fleckens ab. Hält man eine gekühlte Porzellanschale über die Spitze der Flamme, so erhält man auf der Schale einen

Oxydbeschlag von Arsen trioxyd. Man stelle einige Metall- und Oxydbeschläge her um Reaktionen damit anzustellen.

Man erhitze ferner die schwer schmelzbare Röhre an den verengten Stellen. Bei schwacher Glühhitze zerfällt der Arsenwasserstoff und das Arsen scheidet sich hinter der erhitzten Stelle als Spiegel ab.

Reaktionen der Metallbeschläge. Mit Natriumhypochloritlösung betupft löst sich der Arsenspiegel auf, da er zu Arsensäure oxydiert wird:



Ein Gemisch von Natronlauge und Wasserstoffsperoxyd hat die gleiche Wirkung.

Der Metallbeschlag wird von konzentrierter Salpetersäure zu Arsensäure oxydiert, die mit Silbernitrat betupft und mit Ammoniak beblasen braunes Silberarsenat gibt.

Reaktionen des Oxydbeschlags. Bestreicht man einen Oxydbeschlag mit Silbernitratlösung und bläst Ammoniakgas darauf, so bildet sich gelbes Silberarsenit.

Unter der Einwirkung von Schwefelwasserstoff geht der Oxydbeschlag über in gelbes Schwefelarsen As_2S_3 , das sich beim Bestreichen mit Schwefelammon auflöst und beim Verdunsten der Lösung wieder erscheint.

Mit der Flamme der brennenden Jodtinktur läßt sich der Oxydbeschlag in den eigelben Jodidbeschlag überführen, der durch Ammoniak dauernd verschwindet, durch Behandlung mit Chlorwasserstoff aber wieder hergestellt wird.

Die Arsenspiegel in der Röhre können ebenfalls charakterisiert werden durch ihre Löslichkeit in Natriumhypochloritlösung oder in Natronlauge-Wasserstoffsperoxyd. Durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff entsteht gelbes Arsensulfid, das sich beim Darüberleiten von Chlorwasserstoffgas nicht verändert.

Trockene Reaktionen. In ein Glühröhrchen gebe man ein Körnchen Arsenik und dann einen 1 cm langen Splitter Holzkohle. Zuerst erhitze man alsdann die Holzkohle zum Glühen, danach verdampfe man das Arsenik, so daß die Dämpfe über die glühende Kohle streichen. Über der erhitzten Stelle bildet sich alsbald ein Arsenspiegel.

Beschlagschalreaktionen. Am Asbeststäbchen in der Reduktions- und in der Oxydationsflamme erhitzt geben die Arsenverbindungen die gleichen Metall- und Oxydbeschläge, wie sie mit Hilfe des Apparates von Marsh erhalten werden. Man verwendet für diese Reaktionen am besten eine Probe von Arsen trisulfid.

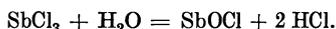
Auf der Kohle vor dem Lötrohr mit Soda erhitzt geben Arsenverbindungen einen weißen Beschlag, da das freiwerdende Arsen in der Flamme sofort zu Trioxyd verbrennt. Gleichzeitig tritt ein intensiver knoblauchartiger Geruch auf. Wird der Beschlag auf einem vorgewärmten Objektträger aufgefangen (vgl. S. 93), so kann er mikroskopisch untersucht werden. Er besteht aus kleinen, aber gut ausgebildeten, oktaedrischen Kriställchen, die recht charakteristisch sind.

Antimon.

Darstellung von Antimontrichlorid. 25 g feingepulvertes Grauspießglanzerz, Sb_2S_3 , werden in einem Erlenmeyerkolben mit 130 ccm konzentrierter Salzsäure übergossen und erwärmt. Man prüfe das entweichende Gas mit Bleipapier. Gleichung? Die Operation ist unter einem gut ziehenden Abzuge auszuführen. Wenn kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht, lasse man etwas abkühlen und gieße die Lösung von dem Rückstande, der auch das ungelöste Schwefelarsen enthält, ab durch einen Trichter, in den man etwas Asbest und Glaswolle gelegt hat, in einen Fraktionierkolben von etwa 200 ccm Inhalt, dessen Rohr nicht zu hoch angesetzt ist. In den Kolben gebe man einige Stückchen porösen Ton als Siedesteinchen und verschließe ihn mit einem Kork, durch den man ein Thermometer so einführt, daß die Quecksilberkugel gerade unter den Ansatz des seitlichen Rohres kommt. Den Kolben spanne man in eine Klammer am Stativ so ein, daß er auf einem Drahtnetz, das auf einem am gleichen Stativ befestigten Ring liegt, steht und destilliere, zuerst gelinde später etwas stärker erwärmend. Die Destillate fängt man in kleinen trockenen Erlenmeyerkölbchen auf. Man destilliere in zwei Fraktionen. Was unterhalb 200° übergeht, ist im wesentlichen Wasser und Salzsäure, daneben eventuell etwas Arsen-trichlorid. Der über 200° übergehende Anteil ist das Antimontrichlorid, das beim Erkalten kristallinisch erstarrt. Es ist eine weiße Kristallmasse. Der Schmelzpunkt des reinen Präparats liegt bei 73° , der Siedepunkt bei 223° .

Antimonoxychlorid. Etwa 5 g des erhaltenen Antimontrichlorids löse man in etwa 20%iger Salzsäure auf und gieße die Lösung in etwa 500 ccm Wasser ein. Es fällt ein weißer pulveriger Niederschlag.

Die Antimonsalze, in denen das Antimon als Kation auftritt, werden sehr leicht hydrolysiert. So zerfällt das Trichlorid mit Wasser im Sinne der Gleichung

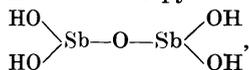


Die Verbindung SbOCl , das Antimonoxychlorid, wird nach ihrem Entdecker auch Algarotpulver genannt. Sie heißt auch Antimonylchlorid, da die Gruppe $-\text{Sb}=\text{O}$ den Namen Antimonyl führt.

Antimonoxyd. Durch Behandlung mit Sodalösung kann dem Antimonoxychlorid das Chlor völlig entzogen werden. Man gieße von dem oben gefällten Produkt die überstehende Flüssigkeit ab, bringe einen Teil des Niederschlags auf ein glattes Filter und wasche ihn mit Wasser aus. Den ausgewaschenen Niederschlag spritze man vom Filter in eine Porzellanschale und erwärme mit soviel Sodalösung, daß die alkalische Reaktion der Flüssigkeit bestehen bleibt. Alsdann filtriere man abermals, wasche wieder aus, und trockne den Niederschlag auf dem Filter, das man auf einem Uhrglase ausbreitet, auf dem Wasserbade. Man erhält so das Antimonoxyd Sb_2O_3 .

Das Antimonoxyd kann aufgefaßt werden als das Anhydrid der antimonigen Säure oder des Antimonhydroxyds $\text{Sb}(\text{OH})_3$. Es hat die Eigenschaft, sich sowohl in starken Säuren, als auch in starken Basen zu lösen. Bei der Auflösung in Säuren entstehen die Antimonsalze mit dem Ion Sb^{\dots} ; bei der Auflösung in Säuren entstehen Salze, in denen das Antimon ein Bestandteil des Anions ist und die man gewöhn-

lich von der wasserärmeren metantimonigen Säure $\text{Sb} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{smallmatrix}$ ableitet, die frei nicht bekannt ist. Außerdem existiert noch eine pyroantimonige Säure,



die durch Wasserabspaltung aus zwei Molekülen der orthoantimonigen Säure entsteht.

Man löse eine Probe des oben dargestellten Antimonoxydes in konzentrierter Salzsäure und gieße die Lösung in Wasser. Es entsteht Antimontrichlorid, das beim Eingießen in Wasser das Oxychlorid gibt. Gleichungen? Eine zweite Probe übergieße man mit Natronlauge. Es tritt Lösung ein unter Bildung von Natriummetantimonit, NaSbO_2 . Gleichung?

Eine Lösung von Antimontrichlorid werde tropfenweise mit Natronlauge versetzt. Es fällt zuerst das Hydroxyd $\text{Sb}(\text{OH})_3$ aus. Im Überschuß der Lauge löst sich das Hydroxyd zu Natriummetantimonit.

Die metantimonigsauren Salze zeigen starke Neigung in Salze der Metantimonsäure, die vom fünfwertigen Antimon abstammt, überzugehen und sind daher Reduktionsmittel.

Man versetze eine Silbernitratlösung mit soviel Ammoniak, daß der anfänglich ausgefallene Niederschlag sich wieder löst und gebe zu der ammoniakalischen Lösung eine Probe der Auflösung von Antimonoxyd in Natronlauge. Es fällt, besonders beim Erwärmen, schwarzes metallisches Silber aus.

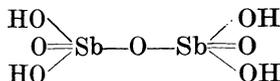


Metantimonsäure. Vom Antimon selbst ausgehend gelangt man durch energische Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure zu den Verbindungen der höchsten Oxydationsstufe.

5 g metallisches Antimon werden gepulvert und in einer Porzellanschale mit konzentrierter Salpetersäure digeriert, bis das ganze Antimon in ein weißes Pulver verwandelt ist. Dann verdampfe man vorsichtig und mit kleiner Flamme die überschüssige Salpetersäure unter Vermeidung jeder Überhitzung. Der weiße Rückstand besteht aus Metantimonsäure,

$\text{Sb} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{smallmatrix}$. Bei vorsichtigem Erhitzen läßt sich unter Wasserabspaltung das Oxyd Sb_2O_5 erhalten, beim Glühen entsteht leicht das Tetroxyd Sb_2O_4 .

Neben der Metantimonsäure ist noch eine Pyroantimonsäure



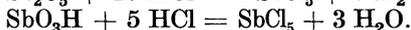
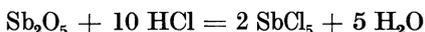
und eine Orthoantimonsäure $\text{Sb} \equiv (\text{OH})_3$ bekannt. Die Salze leiten sich fast alle von den beiden ersten ab.

Wird das Oxyd oder die Metantimonsäure in Natronlauge gelöst, so entsteht das metantimonsaure Natrium, SbO_3Na . Wird die Meta-

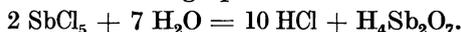
antimonsäure dagegen mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser geschmolzen, so entsteht das neutrale Kaliumsalz der Pyroantimonsäure, $K_4Sb_2O_7$. Beim Auflösen der Schmelze in kaltem Wasser geht das neutrale Salz in das saure Salz der Pyroantimonsäure über, $K_2H_2Sb_2O_7 + 6 H_2O$, das als Reagens auf Natriumsalze benutzt wird. Es ist jedoch nur frisch gelöst und in völlig neutraler Lösung brauchbar, weil durch Säure ein Niederschlag von Pyroantimonsäure daraus gefällt wird.

Zur Ausführung eines Natriumnachweises wird das Salz mit wenig Wasser aufgeköcht, abgekühlt und die vom ungelösten abfiltrierte Lösung sofort zur Reaktion verwendet.

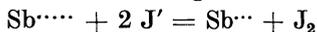
In kalter konzentrierter Salzsäure löst sich das Antimonpentoxyd oder die Metantimonsäure zu Pentachlorid auf.



Auch dieses Salz ist gegen Wasser nicht beständig und wird beim Verdünnen seiner salzsauren Lösung nach kurzer Zeit unter Abscheidung von weißer Pyroantimonsäure gespalten.

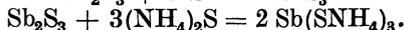


Ferner besteht bei den Salzen des fünfwertigen Antimons in saurer Lösung die Neigung zum Übergang in die niedere Oxydationsstufe, so daß sie leicht oxydierend wirken. Man bringe zu der Antimonpentachloridlösung etwas Jodkaliumlösung. Es erfolgt Jodabscheidung.

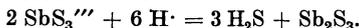


Schwefelwasserstoff fällt aus mäßig sauren Lösungen von Antimontrichlorid einen orange gefärbten Niederschlag von Antimontrisulfid, Sb_2S_3 . Gleichung? Das Sulfid löst sich in konzentrierter Salzsäure im Gegensatz zum Arsen. Es löst sich ferner in Schwefelalkali, aber zum Unterschied von Arsen nicht in Ammonkarbonat.

Eine Probe des Sulfidniederschlags werde abfiltriert, ausgewaschen und in eine Porzellanschale abgeklatscht. Beim Digerieren mit Schwefelammoniumlösung löst sich der Niederschlag auf, als sulfantimonigsaures Ammonium, $Sb(SNH_4)_3$.

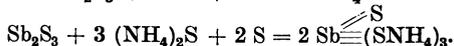
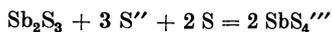


Das Salz stammt ab von der sulfantimonigen Säure, die sich von der antimonigen Säure durch Ersatz des Sauerstoffes durch Schwefel herleitet. Die freie Säure ist nicht beständig. Beim Ansäuern der Lösung mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure fällt daher das Trisulfid wieder aus.



In mehrfach Schwefelammonium löst sich das Trisulfid unter Bildung eines

Salzes der Sulfantimonsäure $Sb \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \equiv \\ \text{S} \end{smallmatrix} (SNH_4)_3$, die der Orthoantimonsäure analog zusammengesetzt ist.



Da auch diese Säure in freiem Zustand nicht existenzfähig ist, fallen Säuren aus der Lösung ihres Salzes das Antimonpentasulfid Sb_2S_5 , den sogenannten Goldschwefel.

Im Gegensatz zur freien Säure zeigen die Salze eine ziemlich große Beständigkeit und können in gut kristallisierter Form erhalten werden wie z. B. das Schlipfesehe Salz, das antimonsulfosaure Natrium, $\text{SbS}_4\text{Na}_3 + 9 \text{H}_2\text{O}$.

*** Darstellung des Schlipfesehen Salzes.** 36 g Grauspießglanzerz, feingepulvert, 43 g geglühtes Natriumsulfat und 16 g gepulverte Holzkohle werden innig miteinander verrieben, und das Gemisch in einen Tontiegel gebracht, der dadurch nur halb voll werden darf. Das Gemisch wird mit einer dünnen Schicht Holzkohlepulver bedeckt und in einem Gasofen erhitzt bis zum ruhigen Schmelzen. Die geschmolzene Masse wird noch etwa eine Viertelstunde im ruhigen Fluß erhalten und dann auf ein Eisenblech oder auf eine Steinplatte ausgegossen. Nach dem Erkalten wird sie gepulvert, mit 300 g Wasser übergossen und unter Zugabe von 7 g Schwefelblumen eine halbe Stunde gekocht. Danach wird durch ein Faltenfilter filtriert und das Filtrat unter Zugabe einiger Tropfen Natronlauge zur Kristallisation eingedampft. Die Kristalle trennt man durch Absaugen über einer Glaskugel von der Mutterlauge und wäscht sie mit Alkohol nach. Aus der Mutterlauge läßt sich durch weiteres Einengen noch eine zweite Kristallisation erhalten. Die gesamten Kristallisationen werden aus Wasser, das mit wenig Natronlauge versetzt ist, umkristallisiert und im Kalkexsikkator, in den man zweckmäßig ein Uhrsälchen mit einigen Tropfen Schwefelammonlösung stellt, getrocknet.

Natriumsulfat wird von der Kohle zu Natriumsulfid reduziert, das mit dem Schwefelantimon Sulfosalz bildet. Durch Kochen mit Wasser würde das sulfosaure Salz hydrolysiert werden; um dies zu vermeiden, wird beim Eindampfen und Umkristallisieren Natronlauge zugesetzt.

Die nicht mehr kristallisierende Mutterlauge des Schlipfesehen Salzes versetzt man mit verdünnter Salzsäure. Es fällt ein prachtvoll orange gefärbter Niederschlag von Antimonpentasulfid aus.

Aus Antimonpentachloridlösung fällt Schwefelwasserstoff bei Gegenwart nicht zu großer Mengen Säure in der Kälte ebenfalls das Pentasulfid, Sb_2S_5 . Gleichung? In der Hitze fällt ein Gemisch von Antimontrisulfid und Schwefel.

Das Antimonpentasulfid löst sich in Salzsäure ebenso wie das Trisulfid zu Antimontrichlorid auf. Daneben scheidet sich Schwefel ab. Gleichung? In Schwefelammoniumlösung löst es sich zu Ammoniumsulfantimoniat $\text{Sb} \begin{matrix} \text{S} \\ \text{S} \\ \text{S} \end{matrix} (\text{SNH}_4)_3$. Gleichung? In Ammonkarbonat ist es unlöslich.

Durch Metalle wie **Zink oder Eisen** wird das Antimon aus salzsaurer Lösung abgeschieden.



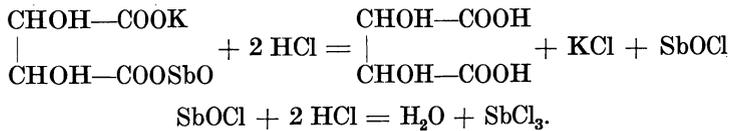
Legt man in die in einer kleinen Schale befindliche Lösung ein Stück Platinblech und darauf ein Stückchen Zinkstab, so wird das Antimon als schwarzer fest haftender Niederschlag auf dem Platin abgeschieden.

Komplexverbindungen. Das Antimonion hat die Fähigkeit mit organischen Verbindungen die mehrere Hydroxylgruppen enthalten, Komplexionen zu bilden, in denen die Reaktionen des freien Antimonions zurückgedrängt sind. Mit Weinsäure wird das Ion $C_4H_4O_6SbO'$ gebildet, das Anion der Antimonylweinsäure, deren Kaliumsalz der Brechweinstein ist. Die Lösungen dieses Salzes unterliegen nicht mehr der Hydrolyse, geben aber mit Schwefelwasserstoff eine Fällung von Antimonsulfid, da aus dem Komplex immerhin noch soviel Antimon im Ionenzustand abgespalten wird, als zur Bildung von Antimontrisulfid erforderlich ist.

2 ccm einer salzsauren Lösung von Antimontrichlorid versetze man mit mehreren Kubikzentimetern Weinsäurelösung. Beim Eingießen dieser Mischung in Wasser erfolgt kein Niederschlag von Antimonoxychlorid.

Einen Niederschlag von Antimonoxychlorid, aus Antimontrichlorid mit Wasser gefällt, dekantiere man einmal mit Wasser und übergieße ihn dann mit Weinsäurelösung. Es erfolgt Auflösung. Ebenso löst sich eine Probe des oben bereiteten Antimonoxyds in Weinsäure auf.

Eine Lösung von Brechweinstein versetze man mit Schwefelwasserstoffwasser oder leite Schwefelwasserstoff ein. Es fällt Antimontrisulfid. Eine Probe Brechweinstein versetze man tropfenweise mit verdünnter Salzsäure. Es fällt zuerst Antimonoxychlorid, da der Komplex zerstört wird. Im Überschuß der Säure löst sich das Oxychlorid wieder auf zu Trichlorid.



Probe von Marsh. Bei Behandlung mit naszierendem Wasserstoff im Apparat von Marsh werden die säurelöslichen Antimonverbindungen zu Antimonwasserstoff reduziert, der eine genaue Analogie zu dem Arsenwasserstoff ist. Er verbrennt an der Luft zu Wasser und Antimonoxyd, und an seiner Flamme lassen sich sowohl Oxydbeschläge wie Metallbeschläge erhalten. Beim Erhitzen unter Luftabschluß zerfällt er in Antimon und Wasserstoff, so daß auch Spiegel in einer Glasröhre hergestellt werden können.

Man führe den Versuch mit dem Apparat von Marsh und einer Antimontrichloridlösung aus und untersuche die Spiegel und Beschläge auf ihr Verhalten.

Metallbeschläge auf der Porzellanschale. Der Antimonbeschlag ist in einer Lösung von Natriumhypochlorit, oder in einer Natronlauge-Wasserstoffsuperoxydlösung unlöslich.

Oxydiert man den Metallbeschlag mit konzentrierter Salpetersäure, betupft ihn nach dem Eindunsten mit Silbernitrat und bebläst mit Ammoniak, so erfolgt keine Dunkelfärbung. Bei Arsenverbindungen entsteht bei dieser Reaktion ein Niederschlag von braunem, arsen-saurem Silber.

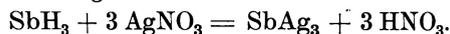
Oxydbeschläge. Wird Silbernitratlösung auf den Beschlag gestrichen und Ammoniak darauf geblasen, so erfolgt eine Abscheidung von metallischem Silber.

Durch Schwefelammoniumdämpfe färbt sich der Beschlag orange (Sb_2S_3). Beim Bestreichen mit Schwefelammonlösung wird der Beschlag gelöst und erscheint wieder, wenn die Lösung verdunstet wird.

Wirkt die Jodtinkturflamme auf den Oxydbeschlag, so geht er in den Jodidbeschlag über. Dieser verschwindet dauernd unter der Einwirkung von Ammoniakdämpfen und tritt wieder auf, wenn er mit Chlorwasserstoff behandelt wird.

Die Metallspiegel in der Röhre sind in Natriumhypochloritlösung bei Gegenwart von überschüssigem Alkali und in dem Gemisch von Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd unlöslich. Wird bei mäßiger Wärme Schwefelwasserstoff durch die Röhre geleitet, so bildet sich orangerotes Sulfid, das beim nachherigen Durchleiten von Chlorwasserstoffgas zu farblosem Trichlorid gelöst wird.

Bei der **Probe nach Gutzeit** geben Antimonverbindungen einen schwarzen Fleck mit Silbernitratlösung, da sowohl in konzentrierter wie in verdünnter Lösung Antimonsilber entsteht.



Festes Silbernitrat färbt sich zuerst gelb und dann schwarz. Die Reaktion ist also zur Unterscheidung von Arsen nicht verwendbar.

Bettendorffs Reagens wirkt auf Antimonverbindungen nicht ein.

Trockene Reaktionen. Auf der Beschlagschale. Am Asbestfaden in der Reduktions- oder Oxydationsflamme erhitzt geben Antimonverbindungen Metall- oder Oxydbeschläge, die die oben beschriebenen Reaktionen zeigen. Zur Ausführung der Reaktionen ist das Sulfid sehr geeignet, das zunächst abgeröstet und dann entweder reduzierend oder oxydierend erhitzt wird.

Auf der Kohle. Gemische von Antimonverbindungen mit kalziniertes Soda vor dem Lötrohr reduzierend erhitzt, geben ein Metallkorn und einen weißen Beschlag von Antimonoxyd. Auf Glas aufgefangen zeigt der Beschlag im Gegensatz zu dem Arsentrioxydbeschlag meist keine kristallinische Beschaffenheit.

Am Kohlesodastäbchen wird ebenfalls ein sprödes Metallkorn erhalten.

Zinn.

Darstellung von Zinnchlorürlösung. 5 g granuliertes Zinn werden in einem Erlenmeyerkolben mit etwa der zehnfachen Menge konzentrierter Salzsäure bis fast zur vollkommenen Lösung erhitzt. Die Lösung wird mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt und gut verschlossen für die Reaktionen aufbewahrt.

Zinn löst sich in Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung zu Zinnchlorür oder Stannochlorid, SnCl_2 , in dem das Zinn zweiwertig auftritt. Eine zweite Reihe von Salzen des Zinns stammt vom vierwertigen Zinn ab. Diese sind die Stannisalze.

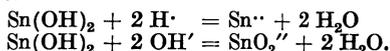
Reaktionen der Stannosalze.

Natronlauge fällt bei vorsichtiger Zugabe zunächst einen weißen Niederschlag von Stannohydroxyd, der im Überschuß des Fällungsmittels zu Natriumstannit in Lösung geht.

Hydroxyionen treten mit den zweiwertigen Stannoionen zusammen nach der Gleichung

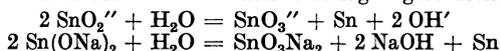


Das Stannohydroxyd zeigt amphoteren Charakter. Mit starken Säuren bildet es Salze mit dem Kation $\text{Sn}^{\cdot\cdot}$, mit starken Basen dagegen Salze mit dem Anion SnO_2'' , die Stannite:



Ammoniak oder **Sodalösung** fallen aus Stannochloridlösung ebenfalls Stannohydroxyd, vermögen aber infolge der zu geringen Hydroxykonzentration kein Stannit zu bilden, so daß der Niederschlag im Überschuß des Fällungsmittels unlöslich ist.

Die Stannite haben die stark ausgesprochene Neigung, in Verbindungen des vierwertigen Zinns überzugehen, die als Stannate bezeichnet werden und sich von der Säure SnO_3H_2 , der sogenannten Metazinnsäure ableiten. Dieser Übergang erfolgt in konzentrierter alkalischer Lösung sogar durch Selbstoxydation. Ein Teil des Stannits oxydiert sich zu Stannat auf Kosten des anderen Teiles, aus dem metallisches Zinn als schwarzer Niederschlag abgeschieden wird.

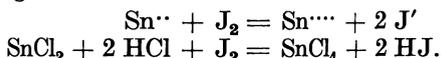


Infolge dieser Aufnahmefähigkeit für Sauerstoff sind die Stannite energische Reduktionsmittel. Man bringe zu einer Natriumstannitlösung einen Tropfen einer verdünnten Wismutlösung. Es wird schwarzes metallisches Wismut abgeschieden (vgl. S. 105).

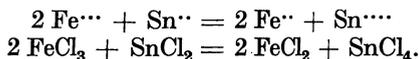
Auch in saurer Lösung wirken die Stannoverbindungen als Reduktionsmittel, da sich das Stannochlorid sehr leicht zu Stannichlorid oxydiert.

Zu einer Stannochloridlösung gebe man **Quecksilberchloridlösung**. Es wird Kalomel, und wenn das Zinnchlorür im Überschuß ist und erwärmt wird, sogar metallisches Quecksilber gefällt. Gleichung?

Eine Lösung von **Jod in Jodkalium** wird entfärbt:



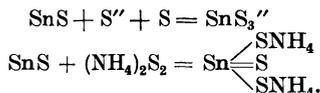
Ferrisalze werden zu Ferrosalzen reduziert:



Diese Reaktion kann sehr empfindlich gestaltet werden, wenn man verdünnte Lösungen von Ferrichlorid und Ferricyankalium miteinander mischt, wobei nur eine gelbbraune Färbung entsteht (vgl. S. 80). Wird in diesem Reagens durch das Zinnchlorür das Ferrisalz zum Ferrosalz reduziert, so tritt die intensiv blaue Farbe des Turnbullschen Blau auf.

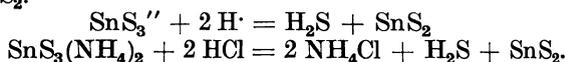
Schwefelwasserstoff fällt aus Stannosalzlösung braunes Stannosulfid, SnS , löslich in konzentrierter Salzsäure. Das Sulfid löst sich ferner in gelbem Schwefelammonium als Sulfostannat, nicht aber in farblosem, das frisch bereitet ist. In Ammonkarbonat löst es sich nicht.

Den Stannaten entsprechen die Sulfostannate, die Derivate einer frei nicht existierenden Sulfozinnsäure, $\text{Sn} \begin{matrix} \text{SH} \\ \leftarrow \text{S} \\ \text{SH} \end{matrix}$. Sie entstehen bei der Einwirkung von gelbem, polysulfidhaltigem Schwefelammonium auf das Stannosulfid im Sinne der Gleichung:



Sulfostannite, die den Stanniten entsprechen, existieren nicht. Es kann daher farbloses, reines Schwefelammonium auch keine Auflösung des Stannosulfides bewirken.

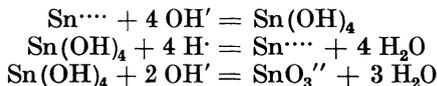
Die Lösung des Stannosulfides in gelbem Schwefelammonium versetzt man mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure. Es fällt daraus nicht wieder das braune Stannosulfid, sondern gelbes Stannisulfid, SnS_2 .



Reaktionen der Stannverbindungen.

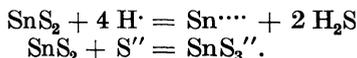
Darstellung von Stanniammoniumchlorid, Pinksalz. 12 g metallisches Zinn werden in Königswasser gelöst. Zu der klaren Lösung gibt man 11 g Ammoniumchlorid und dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Der Rückstand wird aus recht wenig heißem Wasser umkristallisiert. Es kristallisiert das Salz $\text{SnCl}_6(\text{NH}_4)_2$, das entweder als Salz einer komplexen Stannichlorwasserstoffsäure, analog dem Ammoniumplatinchlorid zusammengesetzt, aufgefaßt wird, oder auch als Doppelsalz $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{NH}_4\text{Cl}$, da seine Lösung die Reaktionen der Stannionen zeigt.

Natronlauge fällt aus Stannisalzlösungen einen weißen, im Überschuß des Fällungsmittels löslichen Niederschlag von Stannihydroxyd, $\text{Sn}(\text{OH})_4$. In Salzsäure ist der Niederschlag gleichfalls löslich. Das Stannihydroxyd, auch Orthozinnsäure genannt, spaltet sehr leicht Wasser ab und wird zu Metazinnsäure SnO_3H_2 , von der sich die Stannate ableiten.

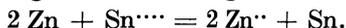


Ammoniak oder **Kaliumkarbonatlösung** fällen aus Stannisalzlösungen ebenfalls Stannihydroxyd, das sich sowohl im überschüssigen Alkalikarbonat auflöst, als auch in überschüssigem Ammoniak bei Abwesenheit von Ammonsalz. Sodalösung fällt ebenfalls das Hydroxyd, löst es aber im Überschuß nicht so leicht auf.

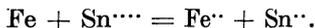
Schwefelwasserstoff fällt aus schwach sauren Stannisalzlösungen gelbes Stannisulfid, das sich in Salzsäure sowohl wie in Schwefelammonium auflöst. Im letzteren Falle entsteht das Ammoniumsulfostannat (vgl. oben):



Metallisches Zink scheidet aus nicht zu sauren Lösungen der Zinn-salze beider Oxydationsstufen das Metall ab. Auch wenn das Zink in der Lösung ein Platinblech berührt, findet die Abscheidung am Zink statt. Eine Abscheidung am Platin erfolgt nur aus sehr sauren Lösungen.



Metallisches Eisen reduziert wohl Stannichloridlösungen zu Stannochlorid, aber es fällt kein metallisches Zinn aus (Unterschied von Antimon):



Polymetazinnssäure. Übergießt man granuliertes Zinn mit konzentrierter Salpetersäure, so zerfällt es zu einem weißen Pulver, das die gleiche Zusammensetzung hat, wie die aus dem Stannihydroxyd entstehende Metazinnssäure SnO_3H_2 . Im Gegensatz zu dieser ist das mit Salpetersäure erhaltene Produkt fast unlöslich in Säuren.

Die Verschiedenheit beruht wahrscheinlich auf einem Unterschied in der Molekulargröße. Während für die Metazinnssäure aus dem Stannihydroxyd die einfache Formel SnO_3H_2 angenommen wird, ist die säureunlösliche Zinnssäure wahrscheinlich polymer und hat die Formel $(\text{SnO}_3\text{H}_2)_2$.

Wird das mit Salpetersäure erhaltene weiße Pulver mehrfach mit Wasser dekantiert, zur Entfernung der Salpetersäure und dann mit konzentrierter Salzsäure digeriert, so geht es in eine chlorhaltige Verbindung über, der vielleicht die Zusammensetzung $(\text{SnO})_2(\text{OH})_2\text{Cl}_4$ zukommt. Diese Verbindung ist unlöslich in Salzsäure, geht aber in Lösung, wenn die Salzsäure abgegossen und viel Wasser zugesetzt wird. Dabei wird wahrscheinlich Chlor aus der Verbindung herausgenommen, so daß für das lösliche Polymetazinnchlorid die Formel $(\text{SnO})_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ angenommen werden kann.

Aus der Lösung des Polymetazinnchlorids fällt Natronlauge einen Niederschlag, der im Überschuß des Fällungsmittels sehr schwer löslich ist, und der aus Polymetazinnssäure besteht.

Schwefelsäure und Sulfate fallen aus Polymetazinnchloridlösung Niederschläge, die schwefelsäurehaltig sind, bei längerem Auswaschen aber reine Polymetazinnssäure darstellen.

Trockene Reaktionen. Zinnverbindungen geben auf Kohle mit Soda gemischt vor dem Lötrohr erhitzt ein duktiles Metallkorn.

Am Kohlesodastäbchen wird ebenfalls ein Metallkorn erhalten. Das Metall kann in wenig Salzsäure auf dem Uhrglas gelöst und zu Mikroreaktionen verwendet werden.

Die Elemente der Salzsäuregruppe.

Die Salzsäuregruppe umfaßt die Chloride der Elemente Silber und Blei und ferner das Merkurchlorid, das aus den Lösungen der Merkursalze durch Salzsäure gefällt wird.

Die Reaktionen des Quecksilbers und des Bleies wurden bereits bei den Elementen der Schwefelwasserstoffgruppe behandelt, da das Merkurion hier berücksichtigt werden mußte, und weil das Blei auch stets in der Schwefelwasserstoffgruppe sich findet, da das Bleichlorid nicht schwerlöslich genug ist, um eine völlige Abscheidung in der Salzsäuregruppe zu ermöglichen.

Silber.

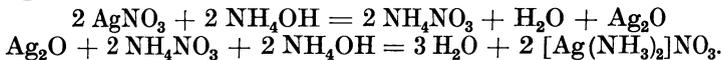
* **Gewinnung von Silber aus Silberrückständen.** Die Rückstände werden mit überschüssiger Salzsäure versetzt und in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad digeriert unter Zugabe von einigen Federmesserspitzen voll chloresaurer Kaliums, die man im Verlauf einer halben Stunde nacheinander einträgt, um durch das sich entwickelnde Chlor alles in Chlorsilber überzuführen. Der Niederschlag wird dann durch Dekantieren gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. Das trockene Produkt mische man mit dem gleichen Gewicht wasserfreier Soda und mit einem Zwanzigstel seines Gewichts gepulverter Holzkohle. Dieses Gemisch trägt man in einen im Gasofen erhitzten hessischen Tiegel ein, wobei man mit dem Eintragen einer neuen Portion wartet, bis die vorhergehende eingeschmolzen ist. Wenn alles eingetragen ist, erhält man noch eine halbe Stunde im ruhigen Fluß und reguliert die Ofenhitze so, daß kein Überschäumen der Schmelze eintritt. Nach dem Erkalten wird der Tiegel zerschlagen. Das Silber findet sich als Regulus auf dem Boden der Schmelze.

Darstellung des Silbers aus einer Silbermünze. Sind keine Silberrückstände zur Verfügung, so kann das Silber aus einer Silbermünze, die aus 90 % Silber und 10 % Kupfer besteht, gewonnen werden. Die Silbermünze wird zu diesem Zweck in wenig Salpetersäure gelöst. Die Lösung wird mit 200 ccm Wasser verdünnt und so lange mit Salzsäure versetzt, bis kein Niederschlag mehr erfolgt. Um die Vollständigkeit der Fällung zu prüfen, erwärme man die Fällung einige Zeit auf einem Asbestdrahtnetz über ganz kleiner Flamme, bis der Niederschlag sich klar abgesetzt hat, und gebe noch einige Tropfen Salzsäure zu. Fällt kein weiterer Niederschlag, so wird abfiltriert und ausgewaschen. Den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag mische man mit dem gleichen Gewicht kalzinierter Soda und schmelze auf einer Holzkohle vor der Gebläseflamme.

Darstellung von Silbernitrat. Metallisches Silber wird in etwa 30%iger Salpetersäure gelöst. Die Lösung wird zur Kristallisation fast völlig eingedampft. Die Kristalle befreit man durch Absaugen über einer Glaskugel von der Mutterlauge und trocknet sie auf einem lebhaft siedenden Wasserbad vollständig. Für die Reaktionen löst man 2 g des Salzes in 100 ccm Wasser.

Natronlauge fällt aus Silberlösungen braunes Silberoxyd Ag_2O , da das Hydroxyd nicht beständig ist. Gleichung? Trotzdem reagiert eine Aufschlammung von Silberoxyd in Wasser alkalisch; der kleine Teil des Oxyds, der in Lösung geht, muß also als AgOH vorhanden sein, eine Annahme, die auch zur Erklärung mancher Reaktionen erforderlich ist. In Salpetersäure löst sich das Silberoxyd und ebenso in Ammoniak.

Ammoniak fällt ebenfalls Silberoxyd, löslich im Überschuß zu komplexen Silberammoniumverbindungen. Ammoniumsalze hindern die Fällung durch Ammoniak:



*** Darstellung von Diamminsilbersulfat.** 10 g Silbernitrat werden in einer Porzellanschale mit 30 ccm 10%iger Schwefelsäure abgeraucht. Den Rückstand von Silbersulfat löst man unter Erwärmen in einer möglichst kleinen Menge konzentrierten Ammoniaks. Die filtrierte Lösung bringt man zur Kristallisation. Zur Reinigung kann das Rohprodukt aus Wasser, dem ein wenig Ammoniak zugesetzt wird, umkristallisiert werden.

Sodalösung fällt Silberionen als hellgelbes Silberkarbonat, das beim Kochen dunklere Farbe annimmt, weil es unter Kohlendioxydverlust teilweise in Silberoxyd übergeht. Gleichung?

Salzsäure und lösliche Chloride fallen aus Silbersalzlösungen auch noch in großer Verdünnung Chlorsilber, AgCl . Das Chlorsilber löst sich nicht in Salpetersäure, dagegen löst es sich in Ammoniak, aus welcher Lösung es mit Salpetersäure wieder ausfällt, ferner in Natriumthiosulfatlösung und in Kaliumcyanidlösung.

Die Auflösung beruht in allen drei Fällen auf der Bildung komplexer Ionen. Mit Ammoniak entsteht das Ion $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$; mit Thiosulfationen bildet sich zuerst das Ion $[\text{AgS}_2\text{O}_3]'$, das einem weniger löslichen Salz $\text{AgS}_2\text{O}_3\text{Na}$ angehört, und dann mit größeren Mengen Thiosulfat das Ion $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3]''''$, das von dem Salz $\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3\text{Na}_4$ stammt. Mit Kaliumcyanid schließlich entsteht das Ion $[\text{Ag}(\text{CN})_2]'$.

Man fälle eine Silbernitratlösung mit Kochsalzlösung und gieße die Flüssigkeit vom Niederschlag ab. Den Niederschlag verteile man auf einige Reagenzgläser und stelle die verschiedenen Löslichkeitsversuche damit an.

Bromkalium gibt mit Silbernitrat einen gelblichen Niederschlag von Bromsilber AgBr . Gleichung? Man fälle den Niederschlag, verteile ihn auf einige Reagenzgläser und untersuche sein Verhalten gegen die beim Chlorsilber erwähnten Reagentien. Das Bromsilber ist schwerer löslich in Ammoniak, im übrigen ist das Verhalten analog dem des Chlorsilbers.

Jodkalium fällt aus der Silbernitratlösung einen eigelben Niederschlag. Er ist fast unlöslich in Ammoniak, löst sich aber in den andern bei Chlor- und Bromsilber angeführten Reagentien.

Cyankalium erzeugt beim tropfenweisen Zusatz zu einer Silbernitratlösung einen weißen Niederschlag von Cyansilber, der unlöslich ist in verdünnter Salpetersäure, dagegen löslich in Ammoniak. Ein Überschuß von Cyankalium löst das gefällte Cyansilber zu dem Komplexsalz $\text{Ag}(\text{CN})_2\text{K}$ auf. Gleichung?

Kaliumrhodanid schlägt aus Silberlösungen weißes Rhodansilber, AgSCN , nieder. Der Niederschlag ist in verdünnter Salpetersäure unlöslich, aber löslich in Ammoniak. Bei längerem Kochen mit konzentrierter Salpetersäure wird er völlig oxydiert und in Lösung gebracht.

Natriumphosphat fällt gelbes, in Salpetersäure und Ammoniak lösliches Silberphosphat, Ag_3PO_4 , (vgl. S. 37).

Schwefelwasserstoff fällt aus Silberlösungen schwarzes Schwefelsilber Ag_2S . Das Sulfid ist in heißer 20 %iger Salpetersäure löslich. In Schwefelalkalien ist es unlöslich.

Durch **Reduktionsmittel** werden die Silbersalze zu metallischem Silber reduziert. Schon die bloße Berührung mit organischen Stoffen, besonders im Lichte, genügt zur Abscheidung des metallischen Silbers, das dann in feiner Verteilung eine braune bis schwarze Färbung bewirkt. Unter geeigneten Bedingungen erfolgt die Abscheidung des Silbers in Form eines zusammenhängenden Überzugs an den Wänden des Fällungsgefäßes; es entsteht dann ein Silberspiegel.

Zu einer Silbernitratlösung gebe man in einem sehr sorgfältig gereinigten Reagenzrohr tropfenweise so viel Ammoniak, daß der Niederschlag sich gerade wieder löst. Dann versetze man die Lösung mit einigen Tropfen Traubenzuckerlösung und erwärme gelinde, am besten im Wasserbade. Nach einigem Erwärmen scheidet sich das Silber als glänzender Spiegel ab.

Erfolgt die Reduktion des Silbersalzes in stark verdünnter, möglichst neutraler oder basischer Lösung, so scheidet sich das Metall nicht ab, sondern bleibt kolloidal gelöst, namentlich wenn die Lösung Dextrin oder andere leimartige Stoffe enthält. Daß es sich bei dieser kolloidalen Lösung um eine Suspension sehr kleiner Metallteilchen handelt, geht daraus hervor, daß eine kolloidale Silberlösung auch durch elektrische Zerstäubung des Metalls erhalten werden kann. Diese elektrische Zerstäubung tritt ein, wenn ein elektrischer Lichtbogen unter Wasser zwischen Silberelektroden erzeugt wird; das Silber wird dabei zuerst verdampft und dann durch die Abkühlung in dem umgebenden Wasser plötzlich in feinsten Verteilung niedergeschlagen, so daß es eine kolloidale Lösung bildet.

Die unlöslichen Halogensilberverbindungen lassen sich durch naszierenden Wasserstoff reduzieren. Man übergieße in einem Bechergläschen Chlorsilber mit verdünnter Schwefelsäure und werfe ein Stück Zink hinein. Nach einigem Stehen ist die Reduktion vollendet. Das Halogen ist in der Lösung nachweisbar, und das Silber ist metallisch abgeschieden.

Trockene Reaktionen. Auf der Kohle mit Soda vor dem Lötrohr erhitzt geben Silberverbindungen ein Metallkorn ohne Beschlag.

Am Kohlesodastäbchen lassen sich die Silberverbindungen ebenfalls sehr leicht zu Metall reduzieren. Das Metallkörnchen löse man in Salpetersäure und stelle in der früher beim Kupfer und Blei beschriebenen Weise Mikroreaktionen mit der Lösung an.

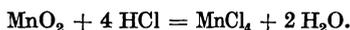
Die Halogene.

Chlor.

Darstellung von Chlor. In einen Halbliterrundkolben, der mit Hilfe eines doppeldurchbohrten Korkes mit einem Trichterrohr und Gasableitungsrohr versehen ist, gebe man etwa 150 g Braunstein in kleinen Stücken, und füge soviel rohe konzentrierte Salzsäure zu, daß der Braunstein vollständig bedeckt ist. Auf einem Asbestteller werde dann der Kolben, der an einem Stativ eingeklammert ist, mäßig erwärmt. Das sich entwickelnde gelbgrüne Chlorgas wird zunächst zur Reinigung von mitgerissener Flüssigkeit durch eine Waschflasche mit wenigen Kubikzentimetern Wasser geleitet. Dann passiert es eine zweite Waschflasche, die etwa 50 ccm Wasser enthält, das sich mit dem Gas sättigt, zur Gewinnung von Chlorwasser; schließlich wird es zur völligen Absorption unter Kühlung in eine Lösung von 15 g kalzinierter Soda in der zehnfachen Menge Wasser geleitet, wobei eine Lösung von Natriumhypochlorit entsteht.

Sobald die Sodalösung gesättigt ist, bringe man an ihre Stelle eine heiße Lösung von 5 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Wasser und sättige diese gleichfalls mit dem Gas. Nach erfolgter Sättigung kühle man die entstandene Kaliumchloratlösung ab, und reibe wenn nötig mit einem Glasstab die Gefäßwand. Es scheiden sich Kristalle von Kaliumchlorat ab.

Die Salzsäure reagiert mit Braunstein in zwei Phasen. Zuerst bildet sich Manganetetrachlorid

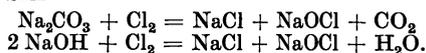


Dieses zerfällt bei der Versuchstemperatur sofort in Manganchlorür und freies Chlor



Statt Braunstein und Salzsäure kann auch ein Gemisch von Braunstein mit Kochsalz und Schwefelsäure zur Chlorbereitung dienen. In diesem Falle entsteht aus Kochsalz und Schwefelsäure primär Chlorwasserstoff, der dann sofort mit dem Braunstein weiter reagiert. Ebenso kann an die Stelle des Braunsteins ein anderes Oxydationsmittel, z. B. Kaliumbichromat treten.

Das Chlorgas löst sich in Wasser auf und gibt das Chlorwasser, das auf 100 Gewichtsteile Wasser etwa 0,6—0,7 Gewichtsteile Chlor enthält. Mit Sodalösung oder Alkalihydroxydlösung reagiert das Chlor in der Kälte unter Bildung von unterchlorigsaurem Salz



In der Hitze oxydiert sich das unterchlorigsaure Salz sofort weiter, und es entsteht chlorsaures Salz:

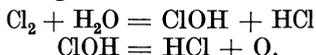


Reaktionen des Chlorwassers.

Chlorwasser wirkt stark oxydierend, da das Chlor mit dem Wasser reagiert und freien Sauerstoff liefert:



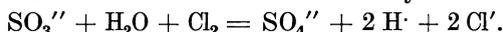
Infolge dieser Reaktion zersetzt sich auch das Chlorwasser beim Aufbewahren, namentlich unter Einwirkung des Lichtes. Als Zwischenstufe kann dabei auch möglicherweise unterchlorige Säure auftreten.



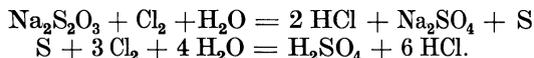
Indigo. Man bringe einige Kubikzentimeter Chlorwasser mit Indigolösung zusammen. Die Indigolösung wird entfärbt.

Lackmuspapier wird im ersten Moment gerötet und dann gebleicht.

Schweflige Säure wird zu Schwefelsäure oxydiert.

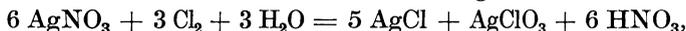


Natriumthiosulfatlösung wird ebenfalls oxydiert unter Abscheidung von Schwefel, der bei einem Überschuß von Chlorwasser bis zur Schwefelsäure weiter oxydiert werden kann. Auf der ersten Reaktion beruht die Anwendung des Natriumthiosulfats in der Bleicherei als „Antichlor“:



Silbernitrat. Man versetze eine Lösung von Chlorwasser tropfenweise mit Silbernitrat, bis nichts mehr ausfällt. Den entstandenen Niederschlag bringe man durch Schütteln zum Absitzen und filtriere ihn ab.

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



d. h. der sechste Teil des Chlors geht in Chlorat über und entzieht sich der Fällung. Man erwärme das Filtrat mit einigen Kubikzentimetern Schwefligsäurelösung und gebe dann etwas Salpetersäure zu. Das Chlorat wird zu Chlorid reduziert, das mit dem Silberion Chlorsilber gibt, das zum Unterschied von etwa entstehendem Silbersulfid in Salpetersäure unlöslich ist.

Mit metallischem Quecksilber reagiert Chlorwasser schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Kalomel. Wird Chlorwasser daher mit überschüssigem metallischem Quecksilber geschüttelt, so verschwindet der Geruch, die Flüssigkeit reagiert neutral und gibt mit Silbernitrat keine Reaktion mehr. Enthielt das Chlorwasser Salzsäure, so bleibt die saure Reaktion gegen Lackmus und die Reaktion gegen Silbernitratlösung bestehen. (Nachweis von Salzsäure neben freiem Chlor.)

Reaktionen der Hypochlorite.

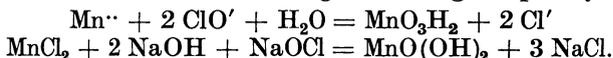
Die freie Säure entsteht durch Schütteln von Chlorwasser mit gelbem Quecksilberoxyd. Sie ist wenig beständig und zerfällt in Sauerstoff und Salzsäure. Die Reaktionen des Hypochloritons werden daher am besten mit der oben bereiteten Lösung von Natriumhypochlorit ausgeführt.

Säuren, sogar die schwache Kohlensäure machen aus den Hypochloriten die unterchlorige Säure frei, die unter Zerfall stark oxydierend wirkt, so daß beim Zusammenbringen von Hypochlorit mit Salzsäure Chlor entsteht.

Indigolösung wird sowohl alkalisch wie sauer entfärbt.

Lackmuspapier wird gebleicht und zwar bei Gegenwart von freier Säure rascher als bei Gegenwart von Alkali.

Manganosalzlösung gibt mit einer alkalischen Lösung von Natriumhypochlorit einen braunen Niederschlag von Mangansuperoxydhydrat:

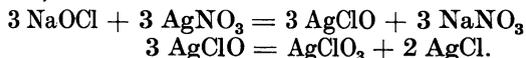


Bleisalze werden in analoger Reaktion aus neutraler oder schwach essigsaurer Lösung, am besten bei Gegenwart von Natriumazetat, in der Wärme als Bleisuperoxyd gefällt. In alkalischer Lösung bleibt die Fällung aus, da Plumbat entsteht.

Silbernitrat fällt unvollständig, da ein Teil des Hypochlorits in Chlorat übergeht:



Als Zwischenprodukt entsteht wahrscheinlich das unbeständige Silberhypochlorit, das sich sofort in Chlorat und Chlorid umwandelt:



Bariumchlorid fällt unterchlorigsaure Salze nicht.

Nachweis von unterchloriger Säure neben freiem Chlor. Die mit Schwefelsäure schwach angesäuerte Lösung wird mit Quecksilber geschüttelt, bis sie Jodkaliumstärkepapier nicht mehr bläut. Die freie unterchlorige Säure gibt mit Quecksilber braunes, wasserunlösliches, aber salzsäurelösliches, basisches

Merkurichlorid $\text{Hg} \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{OHgCl} \end{cases}$. Chlor dagegen gibt unlösliches Quecksilberchlorür

HgCl . Wird der entstandene Niederschlag mit Salzsäure ausgezogen, so geht das basische Chlorid in Lösung und kann nach dem Abfiltrieren des Quecksilberchlorürs in dem Filtrat durch Fällen mit Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden.

Das technisch wichtigste Salz der unterchlorigen Säure ist der Chlorkalk. Er wird gewonnen durch Überleiten von Chlor über gelöschten Kalk und ist ein Gemisch aus Kalziumchlorid, CaCl_2 , und Kalzium-

hypochlorit, $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, dem man gewöhnlich die Formel $\text{Ca} \begin{cases} \text{OCl} \\ \text{Cl} \end{cases}$ zu-

schreibt. Er dient als bequemes Ersatzmittel für gasförmiges Chlor bei der Desinfektion oder in der Bleicherei, da er wie alle Hypochlorite bei Behandlung mit schwachen Säuren, sogar schon mit der Kohlensäure der Luft, Chlor abgibt.

Man stelle mit einer Chlorkalklösung, die mit etwas Essigsäure angesäuert ist, einige der oben angeführten Hypochloritreaktionen an.

Reaktionen der Chlorate.

Darstellung von Sauerstoff aus Kaliumchlorat. 10 g chloresaures Kalium werden mit 10 g gepulvertem Braunstein auf einem Schreibpapierblatt mit dem Glasstab vorsichtig gemischt und in eine

trockene Retorte (100 ccm) eingefüllt, die man mit Schlauch und Gasableitungsrohr versieht, worauf sie an einem Stativ festgeklammert wird. Schon beim gelinden Erwärmen des Gemischs entwickelt sich ein regelmäßiger lebhafter Sauerstoffstrom. Man füllt über Wasser einige Erlenmeyerkolben mit dem Gase an, um es zu Verbrennungsversuchen zu verwenden.

Kohle verbrennt in reinem Sauerstoff mit lebhaftem Glanz, desgleichen Schwefel.

Auch sonst an der Luft nicht brennbare Stoffe, wie Eisendraht, lassen sich in reinem Sauerstoff verbrennen. Man wickelt zu diesem Versuch ein Stück Blumendraht auf einem Glasstab zur Spirale, befestigt diese mit dem einen Ende in einem auf einen der Kolben passenden Kork, während man das andere Ende um ein Stückchen Holz wickelt, das als Zünder dient. Nachdem man das Holzstückchen entzündet hat, führt man die Drahtspirale in den Kolben ein, dessen Boden zum Schutz gegen das herabfallende geschmolzene und verbrannte Eisen mit einer Sandschicht bedeckt wird.

Das chlorsaure Kalium geht, wenn es erhitzt wird, zunächst in Kaliumperchlorat über



Bei weiterem Erhitzen zerfällt das Kaliumperchlorat in Kaliumchlorid und Sauerstoff:



Während diese Reaktion mit chlorsaurem Kalium allein erst bei verhältnismäßig hoher Temperatur stattfindet, erfolgt sie sehr viel rascher und bei relativ niedriger Temperatur, wenn dem chlorsauren Kalium etwas Braunstein zugesetzt wird.

In einem Reagenzrohr erhitze man einen Löffel voll chlorsaures Kalium zum Schmelzen bis eben zum Beginn einer mäßigen Gasentwicklung und überzeuge sich mit einem glimmenden Span davon, daß nur unbedeutende Mengen Sauerstoff entwickelt werden. Darauf werfe man ohne weiter zu erwärmen eine Spur Braunstein in die geschmolzene Masse. Sofort erfolgt unter lebhaftem Aufschäumen eine stürmische Gasentwicklung.

Der Braunstein wirkt bei dieser Reaktion lediglich als Katalysator. Mit dieser Bezeichnung benennt man Stoffe, die selbst an der Reaktion nicht teilnehmen, sondern lediglich durch ihre Gegenwart die Geschwindigkeit einer Reaktion entweder erhöhen oder verringern. Im ersteren Falle bezeichnet man sie als positive, im letzteren Falle als negative Katalysatoren. Die Menge des Katalysators steht zu den Mengen der miteinander reagierenden Stoffe in keinem stöchiometrischen Verhältnis und ist meistens sehr klein. In manchen Fällen erklärt sich die katalytische Wirkung eines Stoffes durch die Annahme von Zwischenreaktionen, bei denen aus dem Katalysator zunächst ein unbeständiges Zwischenprodukt entsteht, das zur Bildung des Endproduktes unter Rückbildung des Katalysators zersetzt wird.

In eine Reibschale gebe man 2—3 Kriställchen chlorsaures Kalium und eine Spur Schwefel. Beim Zusammenreiben wird der Schwefel unter Detonation oxydiert.

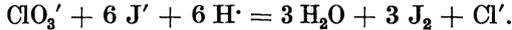
In wässriger Lösung wirken die Chlorate nur in Gegenwart von Säure stark oxydierend.

Indigolösung wird von einer neutralen Kaliumchloratlösung nicht entfärbt, im Gegensatz zu den Hypochloriten. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure tritt beim Erwärmen die Entfärbung ein.

Konzentrierte Salzsäure gibt mit Chloraten beim Erwärmen Chlor, das mit Chlordioxyd verunreinigt ist, infolge der Nebenreaktion



Aus angesäuerter **Jodkaliumlösung** macht Chloratlösung Jod frei.



Nitronlösung gibt mit Chloraten einen Niederschlag analog der Salpetersäurefällung.

Silbernitrat fällt aus Chloratlösungen keinen Niederschlag.

Bariumchlorid gibt mit Chloraten ebenfalls keine Fällung.

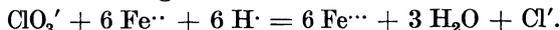
Reduktionsmittel führen Chlorate in Chloride über, sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung.

Man säuere eine Lösung von Kaliumchlorat mit verdünnter Schwefelsäure an und koche sie mit einer Messerspitze voll Zinkstaub oder Aluminiumgries. Nach dem Abfiltrieren ist das Chlorid mit Silbernitrat im Filtrat nachweisbar.

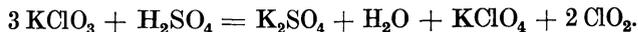
Eine zweite Probe reduziere man mit Natronlauge und Zinkstaub oder Aluminiumgries und weise das gebildete Chlorid nach.

Eine Probe Kaliumchloratlösung werde mit schwefliger Säure versetzt und erwärmt, worauf man nach Zusatz von Salpetersäure das Chlorid nachweist.

Auch durch Erwärmen mit Eisenvitriollösung in Gegenwart von Schwefelsäure wird das Chlorat zu Chlorid reduziert, wobei das Ferrosulfat in Ferrisulfat übergeht.



Konzentrierte Schwefelsäure macht aus Chloraten Chlordioxyd frei, das beim Erwärmen unter Zerfall in Chlor und Sauerstoff heftig explodiert.



Um die Reaktion gefahrlos ausführen zu können, bringt man eine Messerspitze voll chloresaures Kalium in ein Reagenzrohr, klammert dieses an einem Stativ in schräger Stellung ein und stellt den ganzen Apparat unter dem Abzug auf. Dann übergießt man das trockene Salz mit etwa 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure, die man aus der Vorratsflasche in ein anderes Reagenzglas gegossen hat, rückt eine Bunsenflamme unter die Mündung des eingeklammerten Reagenzrohres und schließt den Abzug. Sobald das schwere Chlordioxydgas mit der Flamme in Berührung kommt, erfolgt die Explosion.

Trockene Reaktionen. Auf Kohle erhitzt, verpuffen die Chlorate sehr lebhaft, indem die Kohle auf Kosten des Chloratsauerstoffs verbrennt.

Überchlorsäure.

Das Kaliumsalz der Überchlorsäure, das Kaliumperchlorat, wird erhalten, wenn Kaliumchlorat bei mäßiger Hitze geschmolzen wird bis zum Aufhören der anfänglichen Sauerstoffentwicklung, oder durch Elektrolyse von Kaliumchlorat in gesättigter, schwach schwefelsaurer

Lösung. Die freie Säure läßt sich durch Umsetzen des Kaliumsalzes mit konzentrierter Schwefelsäure und Destillation im Vakuum darstellen.

Sie ist die beständigste von den Chlorsauerstoffsäuren. Durch Zinkstaub, Eisenvitriol oder schweflige Säure wird sie nicht reduziert.

Mit Silbernitrat und mit Bariumchlorid gibt sie keine Fällung.

Durch starkes Erhitzen zerfallen die Perchlorate in Chlorid und freien Sauerstoff. Dieselbe Reaktion erfolgt unter Verpuffen beim Erhitzen auf der Kohle.

Das Kaliumsalz der Überchlorsäure ist in kaltem Wasser schwer löslich, daher geben Kaliumionen mit Perchlorationen einen kristallinen Niederschlag.

Brom.

Darstellung von Brom. In eine Retorte von etwa 200 ccm Inhalt werden 20 g Bromkalium und 20 g gepulverter Braunstein gegeben und mit 100 ccm etwa 50 %iger Schwefelsäure übergossen. Bei gelindem Erwärmen destilliert das bei 63° siedende Brom und wird in einem gekühlten Erlenmeyer aufgefangen. Die Destillation muß wegen der stark aggressiven Wirkung des Broms gegen die Atmungsorgane sowie gegen die Epidermis vorsichtig und unter dem Abzug ausgeführt werden. Das überdestillierte Produkt wird im Scheidetrichter von dem mitüberdestillierten Wasser getrennt und kann durch eine zweite Destillation aus der vorher gereinigten Retorte rektifiziert werden.

Brom ist in Wasser löslich zu einer etwa 3 %igen Lösung. Man bereite Bromwasser durch Schütteln von einem Kubikzentimeter Brom mit Wasser.

Das Bromwasser wirkt analog dem Chlorwasser oxydierend. Eine Lösung von schwefliger Säure wird in Schwefelsäure oxydiert, und das Bromwasser entfärbt sich.

Metallisches Quecksilber wird von Brom ebenfalls angegriffen, und es entsteht Merkurobromid, HgBr. Bromwasserstoff greift nicht an. Analogie mit Chlor und Chlorwasserstoff.

In organischen Lösungsmitteln, wie Chloroform oder Schwefelkohlenstoff löst sich Brom leichter als in Wasser. Durch Schütteln einer wässrigen Lösung von Brom mit einem dieser Lösungsmittel kann man daher das Brom aus der wässrigen Lösung ausschütteln.

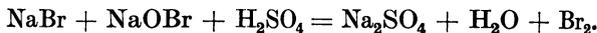
In einem Reagenzrohr schüttele man 10 ccm verdünntes Bromwasser mit einem Kubikzentimeter Chloroform oder Schwefelkohlenstoff. Das Brom geht mit brauner Farbe in den Schwefelkohlenstoff oder in das Chloroform.

In 5 ccm Natronlauge gebe man drei Tropfen Brom. Es löst sich unter Entfärbung und bildet unterbromigsaures Natrium oder Natriumbromit neben Bromnatrium.



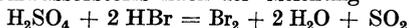
Das Natriumbromit wirkt ebenfalls stark oxydierend. Mangansalz wird zu Braunstein und Nickelosalz zu Nickelhydroxyd oxydiert

(vgl. S. 72 u. 87). Säuren zerstören das Hypobromit und machen Brom frei.

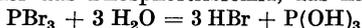


* Darstellung von Bromwasserstoff.

Wird Bromkalium mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, so entsteht kein reiner Bromwasserstoff, sondern ein stark mit Brom verunreinigtes Produkt, weil ein Teil des Bromwasserstoffs nach der Gleichung



durch die Schwefelsäure oxydiert wird. Zur Darstellung reinen Bromwasserstoffs benutzt man daher das Phosphortribromid, das nach der Gleichung



zerfällt. Es ist dabei nicht erforderlich, von dem fertigen Bromid auszugehen, sondern es kann das Brom in Gegenwart von Wasser direkt auf roten Phosphor einwirken, so daß das primär gebildete Bromid sofort zerlegt wird.

Ein Halbliterrundkolben wird mit Tropftrichter und einem rechtwinklig gebogenen Gasableitungsrohr versehen. An das Gasableitungsrohr schließt sich ein geräumiges U-Rohr, das mit Glasscherben, die in feuchtem roten Phosphor gewälzt wurden, gefüllt ist. An das U-Rohr schließt ein rechtwinklig gebogenes Rohr an, das einen halben Zentimeter über dem Spiegel in einem Erlenmeyer befindlichen Absorptionswassers endet (Fig. 14).

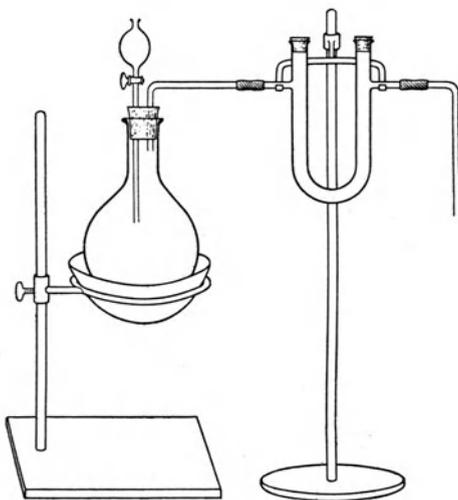


Fig. 14.

Apparat zur Darstellung von Bromwasserstoff.

In den Entwicklungskolben gibt man 10 g Sand, dann ein Gemisch von 50 g Sand und 12 g roten Phosphor und feuchtet das Ganze mit etwa 20 ccm Wasser an. Zur Absorption verwende man ungefähr 40 ccm Wasser. In den Tropftrichter gibt man 35 ccm Brom, das man langsam in den Kolben eintropfen läßt. Die Umsetzung vollzieht sich unter starker Wärmeentwicklung. Erst wenn alles Brom eingetropfert ist, kann man im Sandbad erwärmen, um eine möglichst gute Ausbeute zu erhalten. Das Absorptionsgefäß wird durch Einstellen in Wasser kalt gehalten. Von der entstandenen Bromwasserstoffsäure verwende man den vierten Teil für die Ausführung von Reaktionen; drei Viertel neutralisiere man vorsichtig mit Soda, zuerst mit festem Salz, am Ende mit Lösung, füge, wenn die alkalische Reaktion eintritt, wieder Bromwasserstoffsäure hinzu bis gerade zur sauren Reaktion und dampfe zur Kristallisation ein.

Bromwasserstoff ähnelt dem Chlorwasserstoff sehr stark. Er raucht an der Luft und gibt mit Ammoniak Nebel von Bromammonium. Kaltgesättigte Brom-

wasserstoffsäure enthält etwa 82 % Bromwasserstoff. Durch Destillation erhält man eine konstant siedende Säure von 48 % Bromwasserstoffgehalt beim Siedepunkt von 126 °.

Reaktionen des Bromions.

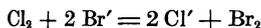
Chlorbarium gibt keine Fällung.

Silbernitrat gibt gelbliches Silberbromid, das in Salpetersäure unlöslich, in Cyankalium oder in Natriumthiosulfat leicht löslich ist, während es sich in Ammoniak schwer löst. Dieser Löslichkeitsunterschied kann benutzt werden zum Nachweis von Chlorid neben Bromid. Schüttelt man Bromsilber mit Ammoniak oder ammoniakalischem Ammonkarbonat und filtriert vom ungelösten ab, so erzeugt ein Zusatz von Bromkaliumlösung zum Filtrat nur eine geringe Trübung, die dadurch bewirkt wird, daß durch die Bromionen die Löslichkeit des Komplexsalzes $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Br}$ herabgesetzt wird.

Ist gleichzeitig Chlorsilber zugegen gewesen, so erzeugt der Bromkaliumzusatz im Filtrat einen starken Niederschlag von Bromsilber, da ein Teil des Silberammoniumchlorids ausgefällt wird.

Chlorwasser macht aus Bromwasserstoffsäure und aus Bromidlösungen das Brom frei, das zur leichteren Erkennung am besten mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform aus der Lösung ausgeschüttelt wird. Zusatz von überschüssigem Chlorwasser bewirkt Entfärbung, da sich Chlorbrom bildet, das nur hellgelb gefärbt ist.

Die Austreibung des Broms aus seinen Verbindungen beruht auf der geringeren Elektroaffinität des Elementes gegenüber der des Chlors. Im Sinne der Gleichung



entrißt das Chlor den Bromionen die elektrische Ladung und scheidet sie in elementarer Form ab.

Reaktionen des Bromations. Mit Silbernitrat und mit Bariumchlorid entstehen nur in konzentrierten Lösungen Niederschläge. Reduktionsmittel, am besten schweflige Säure, scheiden Brom aus, das durch einen Überschuß des Reduktionsmittels zu Bromwasserstoff reduziert wird.

Jod.

Darstellung von Jod. In einer Porzellanschale mische man 2 g Jodkalium mit dem gleichen Gewicht Braunstein, übergieße das Gemisch mit etwa 20 cem 50%iger Schwefelsäure und erwärme mäßig auf einem Asbestteller. Über die Schale, so daß er auf dem Rand derselben aufsitzt, stülpe man einen Trichter, dessen Abflußrohr verstopft ist. Das Jod sublimiert in den Trichter und kann nach beendeter Reaktion zusammengekratzt werden. Bei Darstellung größerer Mengen freien Jods destilliert man aus einer kleinen Retorte in einen mit Wasser gekühlten Kolben. Zur Reinigung kann das Jod umsublimiert werden. Es wird dabei, wenn man von dem Handelspräparat ausgeht, am besten mit etwas Jodkalium zusammengerieben, um eventuelle Verunreinigungen von Chlorjod zu entfernen. Es bildet schöne metallglänzende Kristalle, die bei 114° schmelzen. Es siedet erst bei 110°, geht aber schon bei gewöhnlicher Temperatur in einen violett gefärbten Dampf über.

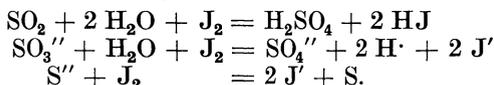
In Wasser ist Jod wenig löslich. Durch Schütteln einer kleinen Probe Jod mit Wasser erhält man eine Lösung, die etwa 0,03 Gewichtsteile Jod auf 100 Gewichtsteile Wasser enthält.

Viel leichter als in Wasser löst sich Jod in organischen Lösungsmitteln. Die Lösungen in Alkohol und in Äther sind braun gefärbt, in Chloroform oder in Schwefelkohlenstoff löst es sich mit violetter Farbe. Es läßt sich ebenso wie das Brom aus der wässerigen Lösung durch Chloroform oder Schwefelkohlenstoff ausschütteln.

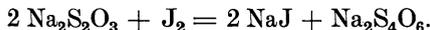
In Jodkaliumlösung ist Jod ebenfalls in beträchtlichen Mengen löslich und zwar unter Bildung des komplexen Ions J_3' , das bei Reaktionen leicht in Jodionen und freies Jod zerfällt.

Jodlösung ist ein Oxydationsmittel, da das elektrisch neutrale Jod negative Ladungen aufzunehmen vermag.

Schweflige Säure oder Schwefelwasserstoffwasser mit Jodlösung zusammengebracht, werden oxydiert, und die Jodlösung wird entfärbt.



Natriumthiosulfat entfärbt Jodlösung ebenfalls. Es erfolgt jedoch hier keine Oxydation, sondern es entsteht das Salz der Tetrathionsäure.



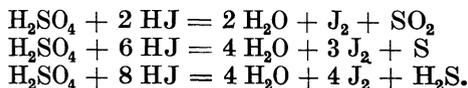
Stärkelösung. Eine sehr empfindliche und charakteristische Reaktion auf freies Jod ist die Blaufärbung mit Stärke, die nach neuerer Auffassung auf der Bildung einer Adsorptionsverbindung beruht.

Eine Federmesserspitze voll löslicher Stärke löse man in etwa 100 ccm siedendem Wasser auf. Eine Lösung von Jod in Jodkalium verdünne man soweit, daß eben die gelbe Farbe noch erkennbar ist, und gebe dann einige Kubikzentimeter der Stärkelösung zu. Die Flüssigkeit färbt sich intensiv blau.

Erhitzt man eine Probe der blauen Lösung im Reagenzrohr, so verschwindet kurz vor dem Sieden der Flüssigkeit die blaue Farbe. Wird das Reagenzrohr durch Einstellen in ein Becherglas mit Wasser gekühlt, so kehrt die blaue Farbe vom Boden des Reagenzrohres her beginnend zurück.

Jodwasserstoff.

Man übergieße im Reagenzrohr einige Kristalle Jodkalium mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure. Es erfolgt nur in ganz geringem Maße Entwicklung von Jodwasserstoff, da dieser fast vollständig von der Schwefelsäure zu Jod oxydiert wird, und je nach den Mengenverhältnissen treten Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff und Schwefel als Reduktionsprodukte der Schwefelsäure auf.



Jodwasserstoff läßt sich daher auf diese Weise nicht entwickeln; man stellt ihn vom Phosphortrijodid ausgehend her durch Zersetzen dieses Produktes mit Wasser



Wässrige Jodwasserstoffsäure wird gewonnen, indem man Jod mit Schwefelwasserstoff reduziert. Die konzentrierte Jodwasserstoffsäure raucht an der Luft und färbt sich infolge von Oxydation durch den Luftsauerstoff dunkel durch ausgeschiedenes Jod.

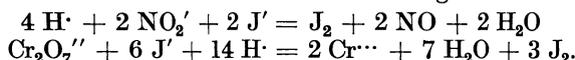
Reaktionen des Jodions.

Bariumchlorid gibt mit Jodiden keinen Niederschlag.

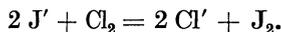
Silbernitrat fällt gelbes Jodsilber, unlöslich in Salpetersäure und fast unlöslich in Ammoniak, dagegen löslich in Cyankalium und in Natriumthiosulfat unter Bildung der betreffenden Komplexsalze.

Bleiazetat gibt intensiv gelbes Bleijodid, vgl. S. 102.

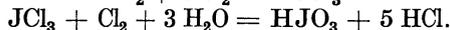
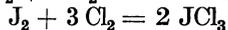
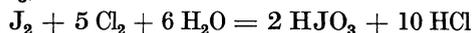
Oxydationsmittel wie Natriumnitrit oder Kaliumbichromat in saurer Lösung machen aus Jodiden Jod frei. Unterschied von den Bromiden, bei denen diese Reaktion in verdünnter Lösung nicht eintritt.



Chlorwasser macht aus Jodidlösung ebenfalls Jod frei, da ein Übergang der elektrischen Ladung vom Jodion auf das elektrisch neutrale Chlor erfolgt:



Eine verdünnte Jodkaliumlösung unterschichtet man mit einem Kubikzentimeter Chloroform und gebe tropfenweise Chlorwasser zu. Das ausgeschiedene Jod geht beim Schütteln mit violetter Farbe in das Chloroform. Durch weiteren Zusatz von Chlorwasser wird die violette Farbe wieder zum Verschwinden gebracht, da das Jod zu farbloser Jodsäure, JO_3H , oxydiert wird, wobei als Zwischenprodukt wahrscheinlich das Chlorjod, JCl_3 , auftritt.



Die Reaktion kann zu einem empfindlichen Nachweis von Spuren von freiem Chlor benutzt werden. Man versetzt die auf Chlor zu prüfende Lösung mit einer Jodkaliumlösung und Stärkelösung. Das Jod, das von dem Chlor in Freiheit gesetzt wird, färbt die Stärke blau.

Reaktionen des Jodations.

Bei energischer Oxydation, die durch Erhitzen mit konzentrierter Salpetersäure oder Behandeln mit Chlor erreicht werden kann, entsteht aus dem Jod eine weiße, kristallinische Substanz, die Jodsäure, JO_3H . Analog gebaut wie die Chlorsäure unterscheidet sie sich von dieser durch die große Beständigkeit. Schwefelsäure zersetzt sie weder in verdünntem, noch in konzentriertem Zustand. Sie wirkt stark oxydierend und macht in saurer Lösung aus Jodkalium Jod frei.



Schweflige Säure reduziert Jodsäure zunächst bis zum Jodwasserstoff, aus diesem macht Jodsäure Jod frei, sobald die gesamte schweflige Säure zur Reduktion der Jodsäure verbraucht ist. Wird daher Jodsäure mit Schwefligsäurelösung oder angesäuertes Sulfitlösung zusammengebracht, so tritt die Jodabscheidung bei verdünnten Lösungen erst nach einiger Zeit ein. Die Zeit, die zur Vollendung der Reaktion erforderlich ist, hängt ab von der Konzentration der verwendeten Lösungen. (Landoltsche Zeitreaktion. Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft 19, 317; 20, 745.)

Nachweis der Halogene nebeneinander.

Bromion und Jodion. Man mische im Reagenzglas je einen Kubikzentimeter Bromkalium- und Jodkaliumlösung miteinander, säure mit zwei Tropfen verdünnter Schwefelsäure an und unterschichte mit Chloroform. Dann setze man tropfenweise Chlorwasser zu. Zunächst wird das Jod in Freiheit gesetzt, das sich mit violetter Farbe im Schwefelkohlenstoff löst. Weiterer Zusatz von Chlorwasser oxydiert das Jod zu Jodsäure und macht dann das Brom frei, so daß die Violettfärbung verschwindet, und eine Braunfärbung an ihre Stelle tritt.

Jodion und Chlorion lassen sich nebeneinander nachweisen durch die verschiedene Löslichkeit der Silbersalze in Ammoniak. Man fällt alles Halogen mit Silbernitrat und schüttelt den abfiltrierten Niederschlag mit konzentrierter Ammoniaklösung. Jodsilber bleibt ungelöst und wird abfiltriert. Chlorsilber geht in Lösung und fällt aus dem Filtrat beim Ansäuern mit Salpetersäure heraus.

Bei gleichzeitiger Gegenwart von **Chlor-, Brom- und Jodionen** extrahiert man das Chlorsilber aus dem Halogensilberniederschlag mit Ammonkarbonatlösung und versetzt das Filtrat mit Bromkaliumlösung. Bei Anwesenheit von Chlor entsteht eine deutliche Fällung, andernfalls höchstens eine geringe Trübung (vgl. S. 139).

Bei nicht zu geringen Mengen läßt sich Chlorid neben Bromid und Jodid nachweisen als Chromylchlorid.

Man mischt zu diesem Zweck die trockene oder zur Trockne gebrachte Substanz mit der gleichen Menge Kaliumpyrochromat, übergießt mit konzentrierter Schwefelsäure und destilliert. Das Destillat wird in Natronlauge aufgefangen. War Chlorid zugegen, so ist das Destillat chromhaltig, da das überdestillierte Chromylchlorid Natriumchromat liefert (vgl. S. 68). Brom gibt keine analoge Chromverbindung, sondern destilliert als solches über. Es löst sich ebenfalls in der Natronlauge als Bromid und Hypobromit und wird beim Ansäuern aus letzterer Verbindung in Freiheit gesetzt. Jod wird ebenfalls in elementarem Zustand aus der Verbindung ausgetrieben.

Schließlich läßt sich Jodid neben den anderen Halogeniden nachweisen durch Kochen mit einer Ferrisalzlösung, z. B. Eisenaun, oder durch Kochen mit Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure. Das aus der Verbindung frei gemachte Jod destilliert mit den Wasserdämpfen ab.

Liegt ein Gemisch von Halogensilbersalzen zur Untersuchung vor, so wird die Substanz in einem Bechergläschen mit Zink und verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht und einige Stunden stehen gelassen. Das Silber ist dann zu Metall reduziert, und die Halogene sind als Zinksalze in Lösung.

Fluor.

Das freie Fluor ist sehr schwer zugänglich. Es ist zuerst von Moissan durch Elektrolyse der wasserfreien Fluorwasserstoffsäure, die durch Fluorkalium leitend gemacht war, erhalten worden. Die Wasserstoffverbindung, die Fluorwasserstoffsäure, läßt sich aus den Fluoriden durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure leicht in Freiheit setzen. Sie ist in wässriger Lösung nur wenig dissoziiert und daher eine schwache Säure.

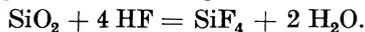
Reaktionen der Fluorwasserstoffsäure.

In einem Platin- oder Bleigefäß übergieße man gepulverten Flußspat, CaF_2 , mit konzentrierter Schwefelsäure und erwärme gelinde. Es entwickelt sich Fluorwasserstoff, der stechend riecht und an der Luft raucht.

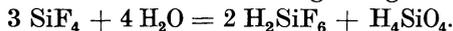
Ätzprobe. Man bestreiche eine Glasplatte oder ein Uhrglas unter Erwärmen mit einem Stück Wachs oder Paraffin und ritze in den entstandenen Überzug Buchstaben oder andere Zeichen ein. Das so vorbereitete Glas decke man über das Entwicklungsgefäß und setze es der Einwirkung des Fluorwasserstoffs aus. Nach etwa einer Stunde entferne man das Wachs oder das Paraffin durch Schmelzen und Abwischen und findet die Zeichen in das Glas eingätzt.

Wassertropfenprobe. In einem Reagenzrohr übergieße man Flußspat mit konzentrierter Schwefelsäure. In die entweichenden Dämpfe bringe man an einem Glasstab einen Tropfen Wasser. Das Wasser trübt sich und nach kurzer Zeit entsteht eine Gallerte.

Beide Reaktionen beruhen darauf, daß Fluorwasserstoff die Kieselsäure des Glases angreift und flüchtiges Siliziumfluorid bildet.



Das Siliziumfluorid zerfällt aber mit Wasser unter Bildung von Kieselfluorwasserstoffsäure und Abscheidung von gelatinöser Kieselsäure.



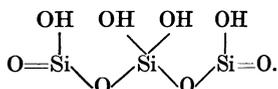
Silbernitrat fällt aus Lösungen von Fluoriden oder aus wässriger Fluorwasserstoffsäure keinen Niederschlag, da das Silberfluorid wasserlöslich ist.

Bariumchlorid und Kalziumchlorid fallen aus Lösungen der freien Säure und der Salze Niederschläge, die in Mineralsäuren sehr schwer löslich sind. Gegenwart von viel Ammonsalz hindert die Fällung. Durch dieses Verhalten lassen sich die Fluoride trennen von den anderen Halogeniden, sowie von den Nitriten, die durch Entwicklung von gefärbten Gasen oder Dämpfen den Nachweis durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure stören. Man führt in solchen Fällen das Fluor in Kalziumfluorid über und verwendet dieses nach dem Abfiltrieren und Trocknen für die Reaktion.

Der Aufschluß unlöslicher Fluoride und die Beseitigung der Fluorwasserstoffsäure aus einer Substanz erfolgt am einfachsten durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure im Platin- oder Bleigefäß. Man mischt die Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure, erhitzt etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade und raucht dann die überschüssige Schwefelsäure bei möglichst niederer Temperatur ab.

Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure.

Von dem vierwertigen Silizium leitet sich ab die Orthokieselsäure $\text{Si}(\text{OH})_4$, die sich in Alkalilauge und Alkalikarbonatlösung ziemlich gut auflöst. Beim Erhitzen auf 100° entsteht aus der Orthokieselsäure durch Abspaltung von einem Molekül Wasser die Metokieselsäure SiO_2H_2 , die in Wasser und verdünnter Säure unlöslich, in Alkalilauge und Alkalikarbonatlösung schwerlöslich ist. Bei beiden Säuren besteht die Neigung unter Abspaltung von Wasser zwischen je zwei Molekülen zu größeren Komplexen zusammenzutreten, so daß Di-, Tri- und Polykieselsäuren sich bilden, z. B.



Beim Glühen erhält man durch vollkommene Wasserabspaltung das Anhydrid, das Siliziumdioxid SiO_2 . Dieses ist in Wasser und Säure nicht mehr löslich und löst sich nur noch in ganz geringem Maße bei längerem Kochen in Natronlauge und Sodalösung. Erst durch Schmelzen mit Soda entsteht ein Alkalisalz der Kieselsäure, das Natriumsilikat, das in Wasser löslich ist. Flußsäure bildet mit Kieselsäureanhydrid das flüchtige Siliziumfluorid SiF_4 , das mit Wasser Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure liefert.

Darstellung und Reaktionen der Siliziumfluorwasserstoffsäure.

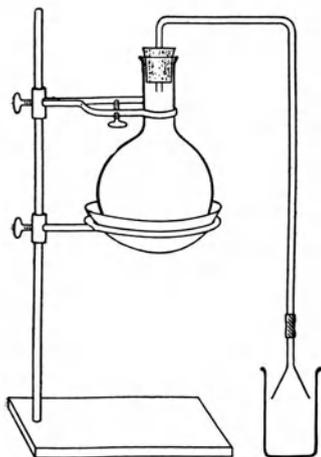


Fig. 15.

Darstellung von Siliziumfluorwasserstoffsäure.

25 g Flußspat und 25 g Sand werden in einem Halbliterrundkolben mit soviel konzentrierter Schwefelsäure übergossen, daß ein dünner Brei entsteht. Der Kolben wird verschlossen mit einem Kork, der ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr trägt, durch das das entstehende Gas in Wasser geleitet wird. Da durch die gelatinierende Kieselsäure ein Glasrohr rasch verstopft würde, schließt man durch ein kurzes Schlauchstück einen Trichter an das Rohr an, der mit seiner Öffnung das Absorptionswasser gerade berührt, damit kein Zurücksteigen eintreten kann (Fig. 15). Durch mäßiges Erwärmen auf dem Asbestteller oder im Sandbade wird die Reaktion in Gang gebracht. Sobald die Schwefelsäure zu sieden beginnt, wird der Versuch unterbrochen, wobei zuerst der Trichter aus der Flüssigkeit genommen

und dann die Flamme gelöscht wird. Die ausgeschiedene Kieselsäure wird für spätere Versuche abfiltriert oder koliert, und die Lösung der Kieselfluorwasserstoffsäure wird auf etwa 20 ccm eingedampft.

Die Reaktion verläuft nach den auf S. 143 gegebenen Gleichungen. Die freie Kieselfluorwasserstoffsäure ist nur in Lösung bekannt. Beim Eindampfen zersetzt sie sich schließlich in Siliziumfluorid und Flußsäure



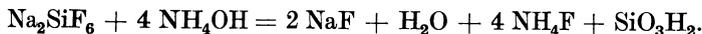
Ihre Salze dagegen sind beständig.

Silbernitrat fällt aus Fluorsilikatlösungen keinen Niederschlag.

Bariumchlorid fällt ein schwerlösliches Salz, das Kieselfluorbarium BaSiF_6 .

Kaliumsalze fällen ebenfalls einen Niederschlag, der aus Kieselfluorkalium, K_2SiF_6 , besteht.

Durch **Ammoniak** werden Fluorsilikate zersetzt unter Abscheidung von Kieselsäure:



Konzentrierte Schwefelsäure entwickelt aus Fluorsilikaten Fluorwasserstoff und Siliziumfluorid:



Wird daher ein Fluorsilikat im Platin- oder Bleigefäß mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, so entwickeln sich Gase, die sowohl Glas ätzen als auch einen Wassertropfen zum Gelatinieren bringen.

Reaktionen der Kieselsäure.

Die abkolierte Kieselsäure prüfe man auf ihre Löslichkeit in Wasser, Säuren, Alkalilauge und Alkalikarbonatlösung.

Einen Teil der Kieselsäure erhitze man eine halbe Stunde auf einem lebhaft siedenden Wasserbade und prüfe ebenfalls die Löslichkeit in diesen Agentien.

Ein anderer Teil werde geglüht und dann auf seine Löslichkeit geprüft.

Im Platintiegel werde eine Probe der geglühten Kieselsäure mit Flußsäure abgeraucht. Wenn die Kieselsäure rein war, bleibt kein Rückstand.

1 g Kieselsäure werde mit der doppelten Menge kalzinierter Soda im Platintiegel vor dem Gebläse geschmolzen. Die Schmelze löst sich in Wasser. Es ist Natriummetasilikat Na_2SiO_3 entstanden.

Das sogenannte Wasserglas ist ebenfalls eine Natriumsilikatlösung und zwar ein Gemisch von Tri- und Tetrametasilikat $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ und $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ in etwa 33 %iger Lösung. Diese Polysilikate entstehen durch Aufnahme von Siliziumdioxidmolekülen in das Molekül des Natriumsilikates:



Sie leiten sich von den oben erwähnten Polykieselsäuren ab.

Aus den Silikatlösungen fällen Ammonsalze die Kieselsäure aus, da die schwache Kieselsäure keine Ammonsalze zu bilden vermag.

Durch konzentrierte Salzsäure wird die Kieselsäure aus den Silikatlösungen als gelatinöser Niederschlag abgeschieden, jedoch nicht vollständig. Völlige Abscheidung erfolgt erst, wenn die Lösung mit Salzsäure eingedampft und nachher staubtrocken noch einige Zeit auf dem Wasserbad erhitzt wird. Beim nachherigen Aufnehmen mit Wasser bleibt die unlöslich gewordene Kieselsäure zurück.

Wird eine verdünnte Lösung von Natriumsilikat mit Säure zersetzt, so scheidet sich die Kieselsäure zunächst überhaupt nicht als Hydrogel aus, sondern bleibt als Hydrosol in Lösung.

Wassertropfenprobe. Mit Flußspat gemischt und im Platin- oder Bleigefäß mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, geben Kieselsäure und Silikate Siliziumfluorid, das einen Wassertropfen durch Kieselsäureabscheidung zum Gelatinieren bringt (vgl. S. 143).

Trockene Reaktion. Eine Probe der geglühten Kieselsäure werde in der Phosphorsalzperle erhitzt. Die Kieselsäure wird in der Perle nicht aufgelöst und trübt die Perle.

Organische Säuren.

Essigsäure.

Die Essigsäure CH_3COOH ist in freiem Zustand eine wasserklare Säure von charakteristischem Geruch. Vollkommen rein erstarrt sie bei 16° zu Kristallen. Sie wird deshalb in reinem konzentrierten Zustand auch als Eisessig bezeichnet. Die Azetate, ihre Salze, sind mit Ausnahme des Silbersalzes in Wasser leicht löslich.

Silbernitrat fällt nur aus kalten konzentrierten Lösungen einen Niederschlag von Silberazetat $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$.

Bariumchlorid fällt keinen Niederschlag.

Essigesterprobe. Wird ein Azetat mit konzentrierter Schwefelsäure und Alkohol zusammen erhitzt, so entsteht der Essigester, der an seinem angenehmen Geruch kenntlich ist.

Ester sind Verbindungen, die aus Alkohol und Säure unter Wasser-austritt entstehen, indem der Wasserstoff der Säure mit der Hydroxylgruppe des Alkohols zusammentritt.



Die konzentrierte Schwefelsäure bindet das bei der Reaktion freiwerdende Wasser und verhindert den Verlauf der Reaktion im entgegengesetzten Sinn.

Zur Ausführung der Reaktion übergießt man das Azetat im Reagenzrohr mit Alkohol und gibt ungefähr die gleiche Menge konzentrierter Schwefelsäure zu. Beim Erwärmen tritt alsbald der Geruch nach Essigester auf.

Kakodylreaktion. Eine Federmesserspitze voll Natriumazetat mische man mit der gleichen Menge gepulverten Arsenigsäureanhydrids und erhitze das Gemenge im Glühröhrchen. Sofort tritt der höchst intensive, widerliche Kakodylgeruch auf.

Bei der Destillation von Arsenigsäureanhydrid mit essigsaurem Natrium entsteht das sogenannte Kakodyloxyd im Sinne der Gleichung:



Oxalsäure.

Oxalsäure hat die Formel $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Sie ist eine kristallinische Substanz, deren Salze mit Ausnahme der Alkalisalze schwerlöslich sind.

Silbernitrat fällt weißes Silberoxalat $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ag}_2$, leicht löslich in Salpetersäure und Ammoniak.

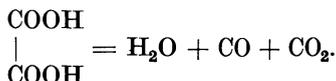
Bariumchlorid fällt weißes Bariumoxalat, leicht löslich in Mineralsäuren.

Kalziumchlorid fällt sehr schwer lösliches Kalziumoxalat, das in Mineralsäuren leicht löslich, in Essigsäure unlöslich ist. Aus mineral-saurer Lösung wird das Kalziumoxalat durch essigsäures Natrium wieder abgeschieden.

Einen Teil der Kalziumoxalatfällung versetze man mit verdünnter Schwefelsäure. Es entsteht Kalziumsulfat und freie Oxalsäure. Erhitzt man nun zum Sieden und setzt Kaliumpermanatlösung zu, so wird diese entfärbt, da die Oxalsäure oxydiert wird.



Konzentrierte Schwefelsäure spaltet aus Oxalsäure Wasser ab, so daß ein Zerfall in Kohlenoxyd und Kohlendioxyd eintritt. Ersteres kann durch die Eigenschaft mit blauer Flamme zu brennen erkannt werden.



Weinsäure.

Die Weinsäure $\begin{array}{c} \text{CHOH—COOH} \\ | \\ \text{CHOH—COOH} \end{array}$ ist ebenfalls eine kristallisierte Sub-

stanz. Beim Erhitzen verkohlt sie ebenso wie ihre Salze und ein brenzlicher Geruch tritt auf.

Silbernitrat fällt aus neutralen Tartratlösungen einen weißen Niederschlag von Silbertartrat, der in Salpetersäure und Ammoniak löslich ist.

Man versetze eine Tartratlösung mit Silbernitrat bis zur völligen Fällung und dann mit so viel Ammoniak, daß eben Lösung des Niederschlags erfolgt. Dann erwärme man die Lösung gelinde, am besten durch Einstellen in ein Wasserbad. Es wird metallisches Silber abgeschieden, das im Reagenzrohr einen Spiegel bildet, und die Weinsäure wird oxydiert.

Kaliumsalze geben in neutralen Tartratlösungen keine Fällung. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure fällt der Niederschlag aus, meist aber erst nach längerer Zeit oder auf Reiben mit dem Glasstab (vgl. S. 14).

Kalziumchloridlösung fällt aus Tartratlösungen zunächst ein Kalziumalkalitartrat. Bei Zusatz genügender Menge Kalziumsalz entsteht dann ein neutrales Kalziumtartrat, das in Essigsäure löslich ist. Der Niederschlag löst sich auch in karbonatfreier Kali- oder Natronlauge, wahrscheinlich unter Komplexsalzbildung, und scheidet sich beim Kochen der Lösung wieder daraus ab.

Cyanwasserstoffsäure, Blausäure.

Die Blausäure, HCN oder HCy, ist eine bei 26° siedende Flüssigkeit. Mit den Alkalien und Erdalkalien bildet sie lösliche Salze. Die

Lösungen der Salze reagieren alkalisch und riechen nach Cyanwasserstoff, da die Salze hydrolysiert sind. Die Cyanide der anderen Elemente sind mit Ausnahme des Quecksilbercyanids schwer löslich in Wasser. In Säuren lösen sie sich, da die Blausäure ausgetrieben wird; in Alkalicyaniden lösen sie sich unter Bildung von Komplexsalzen.

Silbernitrat fällt aus Cyankaliumlösung Cyansilber, löslich im Überschuß von Cyankalium zu $\text{Ag}(\text{CN})_2\text{K}$. Der Niederschlag löst sich daher anfänglich sofort wieder auf, bis alles Cyan in das Komplexsalz übergeführt ist, dann erst erfolgt bei weiterem Zusatz von Silbernitrat unter Zerstörung des Komplexsalzes die Fällung.

Berlinerblaureaktion. Eine Cyankaliumlösung werde mit Eisen-
vitriollösung und einigen Tropfen Natronlauge versetzt und gekocht. Alsdann gebe man zwei Tropfen Ferrichloridlösung zu und säure mit Salzsäure an. Es entsteht eine intensive Blaufärbung und bei großen Mengen Cyankalium sogar ein Niederschlag von Berlinerblau. Ferrosalze und Cyankalium geben Ferrocyanid, das mit Ferrisalzen Berlinerblau liefert (vgl. S. 79).

Rhodanreaktion. Einige Tropfen Cyankaliumlösung werden auf dem Uhrglase mit einigen Tropfen Schwefelammonium auf dem Wasserbad eingedampft. Den Rückstand nehme man mit verdünnter Salzsäure auf und versetze mit einem Tropfen Eisenchloridlösung. Es entsteht blutrotes Eisenrhodanid (vgl. S. 77).

Rhodanwasserstoffsäure.

Die freie Säure ist eine leicht zersetzliche, farblose, stechend riechende Flüssigkeit, der die Formel CNSH zukommt. Die Salze sind meist wasserlöslich. Zur Fällung dient das Silber- und das Kupfersalz.

Silbernitrat fällt aus Rhodanlösungen weißes Rhodansilber AgCNS , löslich in Ammoniak, unlöslich in Salpetersäure. Beim Kochen mit konzentrierter Salpetersäure geht es langsam in Lösung unter völliger Zerstörung des Moleküls, wobei der Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert wird.

Kupfersulfat in Gegenwart eines Reduktionsmittels fällt weißes Kuprorhodanid (vgl. S. 98). Ohne Reduktionsmittel und nur in konzentrierter Lösung bildet sich das dunkel gefärbte Kuprirhodanid, das beim Kochen mit Wasser leicht in die Kuproverbindung übergeht.

Eisenchlorid gibt mit Rhodaniden blutrotes Eisenrhodanid, das mit Äther ausgeschüttelt werden kann (vgl. S. 77).

Gang der Analyse.

Vorproben.

Die Ausführung einer qualitativen Analyse beginnt mit den Vorproben, die Hinweise für das Vorhandensein einzelner Elemente liefern sollen, während der definitive Nachweis erst im systematischen Trennungsgang erfolgt. Besonders wertvoll sind die Vorproben, wenn der zu untersuchende Stoff kein zu kompliziertes Gemenge ist, oder wenn es gelungen ist, auf mechanischem Wege einzelne Bestandteile aus dem Gemisch zu isolieren. In vielen Fällen sind auch Vorprobenreaktionen im Gang der Analyse anwendbar, wenn es sich darum handelt, einen Stoff zu identifizieren, der bei einer Trennungsoperation abgeschieden wurde. Da ein innerer logischer Zusammenhang zwischen den einzelnen Vorproben nicht besteht, so teilt man sie gewöhnlich nach der dabei benutzten Arbeitsweise ein und unterscheidet:

1. Proben im Glühröhrchen.
2. Flammenfärbungsreaktionen.
3. Perlreaktionen.
4. Lötrohrreaktionen.
5. Kohlesodastäbchenreaktionen.
6. Beschlagschalproben.
7. Erhitzen mit konzentrierter und verdünnter Schwefelsäure.

1. Proben im Glühröhrchen.

Der Stoff wird der Einwirkung erhöhter Temperatur unterworfen, um Aufschluß über Flüchtigkeit, Schmelzbarkeit, Sublimationsvermögen, oder auch leichte oder schwere weitgehende Zersetzung zu erhalten.

Sublimate geben Ammonsalze, Quecksilberverbindungen, einige Arsenverbindungen, Schwefel (vgl. S. 23, 36, 112).

Schwarzfärbung geben organische Substanzen durch Verkohlung. Da auch manche Metallsalze beim Glühen in dunkel gefärbte Oxyde übergehen, z. B. Kupfersalze, so ist das schwarze Glühprodukt auf Brennbarkeit und sein Verhalten gegen Säure zu prüfen.

Berlinerblauprobe. Eine Probe der Substanz wird mit der fünffachen Menge Soda gemischt, im Glühröhrchen erhitzt. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, mit Ferro- und Ferrisalz versetzt und mit Salzsäure angesäuert. Blaufärbung deutet auf Cyanide (S. 149).

Kakodylreaktion. Eine Probe wird mit Arsenigsäureanhydrid gemischt und erhitzt. Kakodylgeruch zeigt Essigsäure an (S. 147).

Es erfolgt eine Gasentwicklung.

a) Das Gas ist farblos.

Sauerstoff, der einen glimmenden Span entzündet, aus Chloraten, Bromaten, Jodaten, Superoxyden.

Kohlendioxyd aus Karbonaten oder Oxalaten. Trübung von Kalkwasser.

b) Das Gas ist gefärbt:

Stickstoffoxyde aus Nitraten und Nitriten.

Chlor oder Brom aus Chloriden und Bromiden bei Gegenwart oxydierender Substanzen.

Aus Jodiden entweicht unter diesen Umständen das Jod als violetter Dampf und sublimiert.

2. Flammenfärbungen.

Gelb	Violett	Gelbrot	Karminrot	Gelbgrün	Grün
Natrium	Kalium	Kalzium	Strontium	Barium	Kupfer, Borsäure
(S. 9)	(S. 16)	(S. 47)	(S. 48)	(S. 50)	(S. 100 u. 41)

3. Perlreaktionen.

Der Borax- und Phosphorsalzperle erteilen charakteristische Färbungen die Verbindungen der Elemente: Eisen (S. 81), Kobalt (S. 86), Nickel (S. 89), Mangan (S. 74), Chrom (S. 64), Kupfer (S. 100).

Kieselsäure gibt in der Phosphorsalzperle ein sogenanntes Kiesel skelett, in der Boraxperle löst sie sich auf (S. 146).

4. Lötrohrreaktionen (S. 26).

Metallkörner ohne Beschlag geben: Zinn (S. 128), Silber (S. 131), Kupfer (S. 100). Dunkles magnetisches Pulver erhält man bei Eisen, Nickel und Kobalt.

Metallkörner mit Beschlag: Antimon (S. 125), Wismut (S. 105), Blei (S. 103).

Beschlag ohne Metall: Zink (S. 92), Kadmium (S. 95).

Schwefelverbindungen geben die Heparreaktion (S. 26).

5. Reaktionen am Kohlesodastäbchen (S. 27).

Es werden Metallkörner erhalten bei Verbindungen der Elemente: Blei (S. 103), Kupfer (S. 100), Zinn (S. 128), Silber (S. 131), Wismut (S. 106). Magnetisches Metallpulver geben: Eisen (S. 81), Kobalt (S. 86), Nickel (S. 89).

Schwefelverbindungen geben die Heparreaktion (S. 26).

6. Beschlagschalproben (S. 95).

a) Metallbeschläge geben die Verbindungen des Arsen (S. 119), Antimon (S. 125), Wismut (S. 106), Blei (S. 103), Quecksilber (S. 111).

b) Oxydbeschläge geben die unter a) angeführten mit Ausnahme des Quecksilbers, ferner Kadmium (S. 96) und Zink (S. 93), bei denen die Metallbeschläge schwerer zu erhalten und wenig charakteristisch sind.

7 a. Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure.

Entwicklung farbloser Gase.

Kohlendioxyd aus Karbonaten; Kalkwassertrübung (S. 44).

Schwefeldioxyd aus Sulfiten; Geruch, Grünfärbung von Bichromat (S. 67). Reaktion mit Quecksilberpapier (S. 32). Gleichzeitige Abscheidung von Schwefel deutet auf Thioschwefelsäure (S. 35).

Schwefelwasserstoff aus Sulfiden; Geruch, Bleipapierreaktion (S. 33).

Entwicklung gefärbter Gase.

Rotbraun: Salpetrigsäureanhydrid, aus Nitriten; macht aus Jodkalium Jod frei (S. 19). Brom aus Bromiden bei Gegenwart von Oxydationsmitteln; Geruch, Reaktion mit Silbernitrat (S. 139).

Violett: Jod bei Gegenwart von Oxydationsmitteln aus Jodiden; Stärkereaktion (S. 140).

Gelbgrün: Chlor aus Hypochloriten und aus Chloriden bei Gegenwart von Oxydationsmitteln (S. 134).

7 b. Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure.

Entwicklung farbloser Gase.

Chlorwasserstoff aus Chloriden; Silbernitratreaktion (S. 4).

Fluorwasserstoff aus Fluoriden; Glasätzung, Wassertropfenprobe (S. 143).

Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd vergleiche 7 a.

Kohlenoxyd, brennbar mit blauer Flamme, deutet auf Oxalsäure (S. 148).

Entwicklung gefärbter Gase.

Rotbraun: Salpetersäure und Zersetzungsprodukte aus Nitraten (S. 12). Brom auch ohne Gegenwart von Oxydationsmitteln aus Bromiden (S. 138).

Violett: Jod aus Jodiden (S. 140).

Gelbgrün: Chlor aus Chloriden in Gegenwart oxydierender Stoffe (S. 132); Chlordioxyd aus Chloraten; explosiv (S. 136).

Schwarzfärbung und Verkohlung. Deutet auf Anwesenheit organischer Verbindungen.

Auflösung und Aufschließung.

Zur systematischen Untersuchung auf nassem Wege muß die Analysesubstanz zunächst in Lösung gebracht werden. Dazu wird sie zuerst fein gepulvert, weil die Auflösung dann leichter stattfindet. Harte Substanzen, wie Gesteine, werden im Diamantmörser gröblich zer schlagen und dann in einer Achatschale zu einem mehlfeinen Pulver zerrieben.

Zur Feststellung des geeigneten Lösungsmittels werden kleine Substanzproben mit je ein bis zwei Kubikzentimetern der Lösungsmittel im Reagenzglas gekocht. Lösungsmittel sind: Wasser, Salzsäure, Salpetersäure, Königswasser. Die Säuren gibt man zuerst verdünnt, dann in konzentriertem Zustand und tropfenweise zur Substanz, erwärmt damit und verdünnt nach dem Behandeln mit konzentrierter Säure vorsichtig mit Wasser, da manche Substanzen in konzentrierter Säure schwerer löslich sind als in Wasser, wie z. B. Chlorbarium. Andererseits ist zu berücksichtigen, daß durch viel Wasser basische Salze ausgefällt werden können. Zur Herstellung der Lösung verwendet man das Lösungsmittel, in dem sich die Substanz am leichtesten löst, oder, wenn vollständige Lösung nicht zu erreichen ist, das, in dem der geringste Rückstand hinterbleibt.

Löst sich eine Substanz in Salzsäure und Salpetersäure gleich gut, so ist Salzsäure als Lösungsmittel vorzuziehen, wegen der oxydierenden Wirkung, die die Salpetersäure auf den später einzuleitenden Schwefelwasserstoff ausübt. Königswasser soll nur im Notfall angewendet werden. War seine Verwendung unumgänglich, so muß die Lösung nachher fast zur Trockene gedampft und mit Wasser und verdünnter Salzsäure wieder aufgenommen werden.

In manchen Fällen löst sich ein Teil der Substanz in Salpetersäure, ein anderer in Salzsäure. Man kann in solchen Fällen die Lösung durch aufeinanderfolgende Behandlung mit den beiden Säuren herstellen. Die beiden Lösungen werden aber wieder vereinigt, damit die eine Analyse nicht in zwei zerlegt wird.

Die Zugabe unnötig großer Säuremengen ist unbedingt zu vermeiden. Für 2 g Analysesubstanz — die für gewöhnliche Analysen völlig ausreichende Menge — genügen 10—20 ccm Säure in allen Fällen, wenn die Substanz überhaupt säurelöslich ist. Ist sie aber unlöslich in Säure, so läßt sich auch durch einen großen Überschuß von Säure die Lösung

nicht erzwingen. Wenn kein unnützer Säureüberschuß verwendet wurde, läßt sich die Lösung meist durch Verdünnen auf die für die Schwefelwasserstofffällung erforderliche Säurekonzentration bringen, während anderenfalls der Säureüberschuß durch Abdampfen beseitigt werden muß.

Tritt beim Verdünnen einer klaren salzsauren Lösung mit Wasser eine Fällung ein, die auf der Bildung basischer Salze beruht, so kann der Schwefelwasserstoff in die trübe Lösung eingeleitet werden, da die basischen Salze mit Schwefelwasserstoff umgesetzt werden. War in Salpetersäure gelöst worden, so ist vor dem starken Verdünnen zuerst auf die Elemente der Salzsäuregruppe zu prüfen.

Legierungen behandelt man, wenn sie in Salzsäure nicht leicht löslich sind, zunächst mit Salpetersäure bis zur völligen Oxydation und dann mit Salzsäure. Ein metallischer Rückstand, der sich in Salpetersäure nicht löst, kann Gold oder Platin sein. Ein weißes Pulver ist Zinndioxyd oder Antimonpentoxyd und wird durch Behandlung mit konzentrierter Salzsäure in Lösung gebracht.

Haben die Vorproben die Anwesenheit organischer Substanzen ergeben, so werden diese gleich zu Beginn aus der Analyse entfernt. Bei Abwesenheit flüchtiger Stoffe kann dies durch Glühen der Analysesubstanz geschehen, wobei zu berücksichtigen ist, daß verschiedene Metalloxyde wie Aluminiumoxyd, Eisenoxyd, Chromoxyd durch scharfes Glühen säureunlöslich werden können.

Sind flüchtige Stoffe zugegen, so kann die Oxydation durch Kochen mit Salzsäure unter zeitweiligem Eintragen kleiner Mengen von Kaliumchlorat bewirkt werden. Flüchtige organische Säuren lassen sich schon durch Abdampfen mit konzentrierter Salzsäure beseitigen.

Sehr wirksam zur Zerstörung komplexer Cyanide und Entfernung organischer Substanzen ist das Abrauchen mit Schwefelsäure und Ammoniumpersulfat. Die trockene Analysesubstanz wird mit etwa 2 g Ammoniumpersulfat gemischt und mit 3—5 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Dann wird bei möglichst niedriger Temperatur abgeraucht, damit die Metallsulfate nicht in Oxyde übergehen. Nach dem Abrauchen nimmt man mit Salzsäure auf, kocht und filtriert von dem unlöslichen Rückstand ab, der nach den unten folgenden Methoden untersucht und aufgeschlossen wird. Er kann bestehen aus schwerlöslichen Sulfaten und Chloriden neben etwas Kohle, die aber seine weitere Verarbeitung nicht stört.

Bleibt bei der Auflösung ein in allen Lösungsmitteln unlöslicher Rückstand, so muß er aufgeschlossen werden. Da sich die Aufschließungsmethode nach der Natur des Rückstandes richten muß, so stellt man mit ihm einige orientierende Versuche an. Als unlösliche Substanzen kommen in Betracht:

Kohle oder Schwefel. Durch Erhitzen auf einem Tiegeldeckel verbrennt man diese Stoffe, um eventuell eingeschlossenes Metall isolieren zu können.

Die Sulfate der Erdalkalien und des Bleis. Man prüfe die Flammenfärbung nach mehrfachem Befeuchten mit konzentrierter Salzsäure vor dem Spektroskop. Man prüfe am Kohlesodastäbchen auf ein Metallkorn.

Aufschließungsverfahren. Die Aufschließung erfolgt durch Schmelzen mit der vierfachen Menge Soda oder Soda-Pottaschegemisch im Porzellantiegel. (Bei Abwesenheit von Blei ist ein Platintiegel praktischer.) Die Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt. Die Lösung enthält das Sulfat. Der Rückstand ist Erdalkalikarbonat. Aus Bleisulfat wird Blei metallisch abgeschieden.

Die Halogensilbersalze. Prüfung auf Löslichkeit in Ammoniak, Natriumthiosulfat und Cyankalium. Reduktion am Kohlesodastäbchen. Lösung des Metallkorns in Salpetersäure und Silberreaktionen.

Aufschließungsverfahren: a) Schmelzen mit der vierfachen Menge Soda-Pottasche im Porzellantiegel. b) Reduktion mit Zink und Schwefelsäure (vgl. S. 142).

Zinndioxyd. Reduktion am Kohlesodastäbchen liefert ein Metallkorn, das in verdünnter Salpetersäure unlöslich, in Salzsäure aber löslich ist. Prüfung der salzsauren Lösung mit Natronlauge und Wismutnitrat (vgl. S. 126).

Aufschließungsverfahren. Der Rückstand wird im Porzellantiegel mit der sechsfachen Menge eines Gemisches aus gleichen Teilen kalzinierter Soda und Schwefel über kleiner Flamme solange erhitzt, bis der überschüssige Schwefel abdestilliert und verbrannt ist, wozu etwa 20 Minuten erforderlich sind. Nach dem Erkalten wird ausgelaugt mit warmem Wasser. Die Lösung enthält das Zinn als Sulfostannat (vgl. S. 127). Andere Metalle, die keine Sulfosäuren bilden, bleiben als Sulfide ungelöst.

Geglühte Oxyde von Aluminium, Eisen oder Chrom. Prüfung mit Thenards Blau. Kohlesodastäbchen. Borax- und Phosphorsalzperle.

Aufschließungsverfahren. Schmelzen mit Kaliumbisulfat bei mäßiger Temperatur. Aufnehmen der Schmelze mit Wasser. Oxydierende Schmelze mit Soda und Salpeter oder Kaliumchlorat (vgl. S. 60 u. 64).

Komplexe Cyanide. Berlinerblaureaktion (vgl. S. 150).

Aufschließungsverfahren. Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure (vgl. S. 80) oder mit konzentrierter Schwefelsäure und Persulfat (S. 154).

Fluoride. Ätzprobe und Wassertropfenprobe (S. 143).

Aufschließungsverfahren. Abrauchen des Rückstandes mit konzentrierter Schwefelsäure bis zur Verflüchtigung der Fluorwasserstoffsäure. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen. Eventuell entstandene unlösliche Sulfate werden nach der oben gegebenen Vorschrift aufgeschlossen.

Kieselsäure. Perlprobe, Wassertropfenprobe (S. 145).

Aufschließung der Silikate.

a) Mit konzentrierter Salzsäure. Einige natürliche vorkommende Silikate, Derivate der Orthokieselsäure, z. B. die Zeolithe sind durch Salzsäure aufschließbar.

Das fein gepulverte Mineral wird mit konzentrierter Salzsäure übergossen und bis fast zur Trockene gedampft. Dann wird noch ein zweites

Mal mit konzentrierter Salzsäure übergossen und nunmehr auf einem lebhaft siedenden Wasserbad zur Staubtrockene gerührt, worauf noch eine Viertelstunde auf dem Wasserbad weiter erhitzt wird. Beim Aufnehmen des staubtrockenen Pulvers mit verdünnter Salzsäure gehen die Metalle als Chloride in Lösung, während die unlöslich gewordene Kieselsäure zurückbleibt. Sie kann durch Abrauchen mit Flußsäure auf Reinheit geprüft werden.

b) Mit Flußsäure oder Fluorammonium. Das mehlfein gepulverte Silikat wird mit 1—2 ccm Schwefelsäure und etwa 5 ccm Flußsäure übergossen und mäßig erhitzt, so daß die Flußsäure langsam verdampft. Alsdann wird noch einmal die gleiche Menge Flußsäure zugegeben und abermals erhitzt und zwar so lange, bis auch die Schwefelsäure abgeraucht ist. Ein Glühen des Tiegels ist zu vermeiden, damit nicht die Sulfate in Oxyd übergeführt werden. Durch diese Behandlung geht die Kieselsäure in Siliziumfluorid über und wird verflüchtigt. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen. Erdalkalisulfate müssen mit Soda-Pottasche aufgeschlossen werden. Der Aufschluß wird meist benutzt zur Prüfung auf Alkalien.

Statt der Flußsäure kann auch Fluorammonium verwendet werden. Das Silikat wird dann mit der siebenfachen Menge Fluorammonium und etwas Wasser zum Brei angerührt und auf dem Wasserbad eingetrocknet. Darauf wird über kleiner Flamme das überschüssige Fluorammonium verflüchtigt und der Rückstand mit wenig Schwefelsäure abgeraucht. Die entstandenen Sulfate werden mit Wasser und etwas Salzsäure aufgenommen.

c) Alkalikarbonataufschluß. Die fein pulverisierte Substanz wird mit der sechs- bis achtfachen Menge eines Gemischs aus molekularen Mengen kalzinierter Soda und Pottasche im Platintiegel etwa 20 Minuten bis zum ruhigen Fluß geschmolzen. Im Schmelzfluß erfolgt eine Umsetzung in der Art, daß Alkalisilikat entsteht, während die Metalle in Karbonate oder Oxyde übergehen. Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit verdünnter Salzsäure zersetzt und eingedampft bis zur Trockene. Nach halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wird mit Salzsäure aufgenommen und von der unlöslich gewordenen Kieselsäure abfiltriert. Das Filtrat enthält die Metalle, die an die Kieselsäure gebunden waren als Chloride.

Die Gruppeneinteilung der Kationen.

Zum Nachweis der einzelnen Elemente wird die Lösung der Analysesubstanz zunächst der Einwirkung verschiedener Gruppenreagentien unterworfen, durch die die Kationen in große Gruppen geteilt werden, innerhalb derer eine weitere Trennung stattfinden kann. Es werden folgende Gruppen unterschieden:

I. Die Salzsäuregruppe: Sie enthält die schwerlöslichen Chloride des Silbers, des einwertigen Quecksilbers und des Bleis.

II. Die Schwefelwasserstoffgruppe¹⁾. Sie umfaßt die in verdünnter Säure nicht löslichen Sulfide der Elemente: Quecksilber in der zweiwertigen Form, Blei, Wismut, Kupfer, Kadmium, Arsen, Antimon, Zinn, und die der seltenen Elemente Germanium, Molybdän, Wolfram, Gold und die Platinmetalle, die in den Trennungsgängen hier nicht berücksichtigt werden können.

III. Die Schwefelammoniumgruppe. Sie wird gebildet von den Hydroxyden der Elemente Chrom, Aluminium und der seltenen Erdmetalle, sowie von den Sulfiden der Elemente Kobalt, Nickel, Eisen, Mangan, Zink, Uran, Indium, Thallium, von denen auch nur die häufiger vorkommenden berücksichtigt werden.

IV. Die Ammonkarbonatgruppe. Sie besteht aus den Karbonaten der Elemente Barium, Strontium, Kalzium.

V. Das Magnesium, die Alkalimetalle und das Ammonium. Diese bilden keine Gruppe, die durch ein gemeinsames Reagens gefällt wird, sondern sie müssen einzeln nachgewiesen werden.

Bei Behandlung der Analysenlösung mit den Gruppenreagentien ist es zweckmäßig, nicht sofort die ganze Lösung zu verwenden, sondern erst einen Versuch mit einer Probe der Lösung zu machen. Fällt der Versuch positiv aus, so wird nunmehr die ganze Lösung mit dem Gruppenreagens behandelt, die Kationen der betreffenden Gruppe abgeschieden und abfiltriert, worauf das Filtrat zunächst wieder in einer Probe auf die nächste Gruppe geprüft wird.

Ergibt der Versuch ein negatives Resultat, so wird sofort eine neue Probe mit dem nächsten Gruppenreagens untersucht.

Fällungen werden stets mit einem kleinen Überschuß des Fällungsmittels ausgeführt, da dieser einerseits die Vollständigkeit der Fällung

¹⁾ Ein Trennungsgang ohne Schwefelwasserstoff ist von Ebler, Zeitschrift für anorganische Chemie 48, 61 vorgeschlagen worden.

gewährleistet und andererseits die Löslichkeit des Niederschlags verringert. Stets überzeuge man sich durch eine Probe mit dem Filtrat von der Vollständigkeit der Fällung.

Bei allen Filtrationen, bei denen der isolierte Niederschlag später weiter verarbeitet werden soll, empfiehlt es sich, glatte Filter zu verwenden und den Niederschlag gründlich auszuwaschen. Die Waschwasser werden dabei, um die Filtrate nicht unnötig zu verdünnen, besonders aufgefangen. Von der Vollständigkeit der Auswaschoperation überzeuge man sich durch passende Reaktionen, indem man in dem ablaufenden Waschwasser auf das zugesetzte Fällungsmittel prüft. Gibt das Waschwasser die Reaktion des Fällungsmittels nicht mehr, so ist das Auswaschen beendet.

Die Niederschläge, die als Endprodukte der Trennungsoperationen erhalten werden und schon Verbindungen eines einzelnen Kations darstellen, müssen stets durch mehrere Kontrollreaktionen identifiziert werden. Da die Mehrzahl der Reaktionen nicht absolut quantitativ ist und da viele Elemente sich in ihren Fällungen gegenseitig beeinflussen, so kann ein Kation unter geeigneten Umständen an eine andere Stelle verschleppt werden und zu Irrtümern führen, die durch Identitätsreaktionen leicht vermieden werden können.

Trennungsgänge der einzelnen Gruppen.

I. Salzsäuregruppe.

Zur Ausfällung der Salzsäuregruppe wird die wässrige oder salpetersaure Lösung solange mit verdünnter Salzsäure versetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt. Durch Erwärmen auf dem Asbestteller über einer kleinen Flamme bringt man den Niederschlag zum Absitzen, worauf filtriert und kalt ausgewaschen wird.

Theorie des Trennungsganges. Der Niederschlag kann enthalten Silberchlorid, Quecksilberchlorür und Bleichlorid, die durch ihr Verhalten gegen heißes Wasser und Ammoniak getrennt werden. Bleichlorid ist in kochendem Wasser beträchtlich löslich, während Chlorsilber und Quecksilberchlorür nur spurenweise darin löslich sind. Chlorsilber löst sich in Ammoniak zu einer Silberammoniakverbindung, während Quecksilberchlorür damit eine schwarzgefärbte Quecksilberamidoverbindung bildet.

Ausführung des Trennungsganges. Man spüle den Niederschlag mit Wasser durch einen Trichter in einen kleinen Erlenmeyerkolben und koche mit Wasser aus. Nach dem Auskochen dekantiere man durch ein Filter und koche den Rückstand nochmals mit Wasser. Nach dreimaligem Auskochen bringt man den Rückstand aufs Filter und wäscht mit heißem Wasser nach. Das Filtrat enthält das Blei als Bleichlorid. Es wird durch die Chromatfällung, die Sulfatfällung und eventuell als Jodblei identifiziert (S. 102).

Der Niederschlag von AgCl und HgCl wird auf dem Filter mit warmem Ammoniak übergossen. Die durchfiltrierende Lösung wird mit Salpetersäure angesäuert, worauf das Chlorsilber wieder ausfällt. Identitätsreaktionen durch Prüfung auf seine Löslichkeitsverhältnisse (S. 130).

Unlöslich in Ammoniak bleibt das Quecksilberchlorür auf dem Filter zurück und färbt sich schwarz. Identitätsreaktionen: Auflösen in Salpetersäure, Eindunsten, Aufnehmen mit Wasser. Zinnchlorürprobe (S. 110). Trocknen des Niederschlags und Glühröhrchenprobe.

Blei

Silber

Queck-
silber

Schema des Trennungsganges.

Salzsäureniederschlag AgCl , HgCl , PbCl_2 .

Erschöpfendes Auskochen mit Wasser

Rückstand

AgCl , HgCl

Lösung

PbCl_2

Behandeln mit Ammoniak:

Rückstand

HgCl

Lösung

$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$

als Amidoverbindung.

II. Die Schwefelwasserstoffgruppe.

Das Filtrat von der Salzsäuregruppe, oder bei deren Abwesenheit die ursprüngliche Analysenlösung, wird durch Verdünnen mit Wasser auf einen Gehalt von etwa 3—4 % freie Säure gebracht. Ein höherer Gehalt an Säure kann die Fällung des Kadmiums und des Zinns stören, bei zu geringem Säuregehalt kann Arsen kolloidal gelöst bleiben. Größere Mengen von Salpetersäure wirken schädlich durch Oxydation des Schwefelwasserstoffs und die dadurch bedingte Schwefelabscheidung. Ein Niederschlag von basischen Wismut- oder Antimonverbindungen, der beim Verdünnen auftreten kann, wird nicht berücksichtigt, da sich diese Salze mit Schwefelwasserstoff umsetzen.

Ist die Säuremenge in der Analyse so beträchtlich, daß durch Verdünnen die Flüssigkeitsmenge zu groß würde, oder war Königswasser zur Lösung verwendet worden, so dampft man auf ein kleines Volum ein und nimmt dann mit Wasser auf.

Die Fällung bewirkt man durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die auf 60—70° erwärmte Lösung in langsamem Strom, so daß höchstens zwei Gasblasen in der Sekunde die Lösung passieren. Am besten wird das Füllen im geschlossenen Kolben vorgenommen. Man versieht dazu einen Erlenmeyer mit einfach durchbohrtem Stopfen und Einleitungsrohr. Zu Beginn der Fällung leitet man wenige Augenblicke einen raschen Strom von Schwefelwasserstoff durch die in dem offenen Erlenmeyer befindliche Analysenlösung, um die Luft aus dem Kolben zu vertreiben und verschließt dann den Kolben, indem man den Stopfen fest aufsetzt. Jetzt kann auch bei völlig geöffnetem Hahn aus dem Schwefelwasserstoffentwickler nur soviel Schwefelwasserstoff in den Kolben eintreten, als zur Fällung verbraucht wird. Durch Schütteln des Fällungsgefäßes läßt sich die Fällung beschleunigen.

Nach einer Viertelstunde — bei Gegenwart von Arsen, namentlich in der fünfwertigen Form ist längeres Einleiten erforderlich — prüft man auf Vollständigkeit der Fällung, indem man eine Probe abfiltriert, mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und nochmals Schwefelwasserstoff einleitet. Erfolgt kein weiterer Niederschlag, so ist die Fällung vollständig, anderenfalls muß das Einleiten, eventuell nach stärkerer Verdünnung, fortgesetzt werden.

Der Niederschlag wird abfiltriert, gut ausgewaschen mit schwefelwasserstoffhaltigem Waschwasser, in eine Porzellanschale abgekatscht und sofort weiter verarbeitet, da bei längerem Aufbewahren störende Oxydationsvorgänge eintreten können. Das Filtrat wird zur weiteren Untersuchung auf die Elemente der Schwefelammoniumgruppe auf etwa 100 ccm eingedampft.

Zum Abklatschen des Niederschlags faltet man das Filter auseinander und legt es mit dem Niederschlag nach unten in die Schale. Mit einem Stück Filtrierpapier betupft man die Rückseite des Filters, nimmt dabei überschüssige Flüssigkeit weg und drückt gleichzeitig den Niederschlag an die Schale an. Wird das Filter alsdann abgezogen, so bleibt der Niederschlag nahezu vollständig in der Schale zurück.

Theorie des Trennungsganges. Der Niederschlag besteht aus Quecksilbersulfid, Bleisulfid, Wismutsulfid, Kupfersulfid, die alle schwarz gefärbt sind, und gelbem Kadmiumsulfid; ferner enthält er gelbes Arsentrisulfid und -pentasulfid, Antimontrisulfid und -pentasulfid von orangeroter Farbe, gelbes Zinnsulfid und braunes Zinnsulfür. Das Verhalten der Sulfide gegen Ammoniumsulfid gestattet eine Trennung in zwei große Untergruppen. Die Sulfide des Arsens, Antimons und Zinns lösen sich unter Bildung sulfosaurer Salze in gelbem Schwefelammonium, während die anderen Sulfide ungelöst bleiben. Aus den sulfosauren Salzen fällt verdünnte Säure die Sulfide zurück, die nun durch ihr Verhalten gegen Salzsäure oder Ammonkarbonat getrennt werden.

Salzsäure vermag Arsensulfid nicht zu lösen, während Antimon- und Zinnsulfid in Chlorid übergehen. Aus dieser Lösung werden entweder beide mit Zink gefällt und durch Salzsäure, in der unter Luftabschluß nur Zinn löslich ist, getrennt oder es wird daraus durch Eisen das Antimon allein abgeschieden. Auch das Verhalten der drei Sulfide gegen Ammonkarbonat kann zur Trennung benutzt werden. Mit diesem Reagens wird dem Gemisch das Arsensulfid entzogen, während die beiden anderen Sulfide zurückbleiben.

Von den unveränderten Sulfiden der Metalle, die die andere Untergruppe bilden, löst sich das Quecksilbersulfid nicht in 20 %iger Salpetersäure und kann dadurch von den anderen getrennt werden. Das Blei bildet ein schwerlösliches Sulfat, so daß es bei der Überführung der Nitrate in Sulfate abgeschieden wird. Von den noch übrigen Metallen vermag Wismut keine komplexen Ammoniakverbindungen zu geben und kann daher mit Ammoniak abgeschieden werden. Kupfer und Cadmium schließlich werden durch die verschiedene Beständigkeit ihrer komplexen Cyanverbindungen getrennt, da die des Kadmiums im Gegensatz zu der des Kupfers gegen Schwefelwasserstoff nicht beständig ist.

Ausführung der Trennung. Eine Probe des abgeklatschten Niederschlags wird mit gelbem Schwefelammonium digeriert. Gelbes Schwefelammonium ist erforderlich, weil das Stannosulfid in farblosem Schwefelammon nicht löslich ist. In Lösung gehen die Sulfide der Arsengruppe als die sulfosauren Salze $\text{AsS}(\text{SNH}_4)_3$, $\text{SbS}(\text{SNH}_4)_3$, $\text{SnS}(\text{SNH}_4)_2$. Ungelöst bleiben die Sulfide der Kupfergruppe: HgS , PbS , Bi_2S_3 , CuS und CdS . Man filtriert ab und versetzt das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure.

Fällt nur Schwefel aus, so wird der Niederschlag nach der Trennungsmethode für die Kupfergruppe verarbeitet. Fallen aber auch Sulfide der Arsengruppe aus, was daran zu erkennen ist, daß der ausgeschiedene Niederschlag nicht in Benzol sich löst, was bei einer Schwefelabscheidung der Fall ist, so wird der ganze abgeklatschte Niederschlag in der Porzellanschale mit Schwefelammonium digeriert. Der Rückstand, die Kupfergruppe, wird abfiltriert und ausgewaschen. Die Waschwasser werden getrennt aufgefangen. Das Filtrat, die Arsengruppe, wird folgendermaßen verarbeitet:

Trennung der Arsengruppe.

a) mit Salzsäure.

Der Schwefelammoniumauszug wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es fallen aus As_2S_5 (gelb), Sb_2S_5 (orange), SnS_2 (gelb). Als Verunreinigung kann der Niederschlag Spuren von Kupfersulfid enthalten, das in dem Schwefelammonium nicht ganz unlöslich ist. Die Sulfide werden abfiltriert und in eine Porzellanschale abgeklatscht, in der sie mit konzentrierter Salzsäure erwärmt werden. In Lösung gehen Antimon- und Zinnsulfid, Arsensulfid bleibt ungelöst. Man verdünnt mit wenig Wasser, filtriert das Schwefelarsen ab und identifiziert es

Arsen nach dem Auflösen in Salpetersäure und Übersättigen mit Ammoniak als Ammoniummagnesiumarsenat (S. 116). Außerdem durch Glührohrchen- und Beschlagschalreaktion (S. 119).

Die salzsaure Lösung, die Antimon und Zinn als Chloride enthalten kann, wird in einer Probe auf dem Platinblech mit einem Stückchen Zink auf Antimon und Zinn geprüft. Bei positivem Ausfall der Probe bringt man in die gesamte Menge einige Stücke Eisen (große Nägel). Antimon wird metallisch abgeschieden, Zinn wird zu Zinnchlorür reduziert (S. 123).

Antimon Das abgeschiedene Antimonmetall wird in einigen Tropfen Königswasser gelöst, eingedunstet, mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und mit Schwefelwasserstoff wieder gefällt. Identitätsreaktion auf der Beschlagschale (S. 125).

Zinn Das Zinn, das in Lösung blieb, wird durch die Quecksilberchloridprobe identifiziert (S. 126).

Zinn und Antimon können zusammen abgeschieden werden mit metallischem Zink. In die salzsaure Lösung der beiden wird eine Zinkstange eingestellt. Das an der Zinkstange abgeschiedene Metall wird abgespritzt und alles abfiltriert. Die abfiltrierten Metalle werden im bedeckten Bechergläschen mit konzentrierter Salzsäure mäßig erwärmt. Antimon bleibt ungelöst, Zinn geht in Lösung.

b) mit Ammonkarbonat.

Die Sulfide der Arsengruppe werden mit Ammoniumkarbonatlösung erwärmt. Arsen geht in Lösung als sulfoxyarsensaures und sulfarsensaures Ammonium (S. 116). Zinn und Antimoniben als Sulfide zurück. Arsen wird durch Ansäuern und Einleiten von Schwefelwasserstoff zurückgefällt. Identifizierung der einzelnen Elemente wie oben.

Trennung der Kupfergruppe.

Quecksilber Die in Schwefelammonium unlöslichen Sulfide werden mit 20 %iger Salpetersäure übergossen und zum Sieden erhitzt. Ungelöst bleibt Quecksilbersulfid, unter Umständen verunreinigt durch Bleisulfat, das durch Oxydation des Bleisulfids entstehen kann. Das Quecksilbersulfid wird nach dem Abfiltrieren von dem Bleisulfat befreit durch Behandeln mit basisch weinsaurem Ammon. Zur Identifizierung wird das Quecksilbersulfid im Glührohrchen untersucht, ferner in Königswasser gelöst, eingedunstet, mit Wasser aufgenommen und mit Zinnchlorür geprüft (S. 110).

Blei Das Filtrat vom Quecksilbersulfid wird mit einem Kubikzentimeter konzentrierter Schwefelsäure versetzt und abgedampft bis zum Auftreten weißer Schwefelsäuredämpfe. Dann wird nach dem Erkalten aufgenommen mit verdünnter Schwefelsäure, um eine Abscheidung basischer Wismutsalze zu vermeiden. Der weiße unlösliche Niederschlag ist Bleisulfat. Er wird abfiltriert und aufgelöst in basisch weinsaurem Ammoniak und nach dem Ansäuern mit Essigsäure als Chromat identifiziert (S. 102). Man prüfe das gefällte Chromat und auch das Bleisulfat auf Löslichkeit in Natronlauge und auf das Verhalten gegen Stannitlösung zur Unterscheidung vom Wismut, das auch ein gelbes Chromat gibt (S. 105).

Die vom Bleisulfat abfiltrierte schwefelsaure Lösung wird mit Ammoniak im Überschuß versetzt. Wismut fällt als Hydroxyd aus, Kupfer und Kadmium geben die Komplexverbindungen $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ und $\text{Cd}(\text{NH}_3)_6\text{SO}_4$ (S. 94 u. 97). Die Lösung färbt sich daher bei Anwesenheit von Kupfer tiefblau.

Der Wismuthydroxydniederschlag wird abfiltriert und durch die Wismut Reaktion mit Natriumstannit und mit Beschlagschmelzreaktionen identifiziert (S. 105).

Zu dem ammoniakalischen Filtrat wird bei Gegenwart von Kupfer Cyankalium bis zur Entfärbung und dann noch ein Überschuß von Cyankalium gegeben. In die Lösung der dadurch entstandenen komplexen Cyanide CuCy_4K_3 und CdCy_4K_2 wird Schwefelwasserstoff eingeleitet. Kadmium fällt als gelbes Sulfid aus. Identitätsprüfung durch Erzeugung des Oxydbeschlags (S. 96).

Mitunter fällt an dieser Stelle bei Abwesenheit von Kadmium ein rötlich-braun gefärbter Niederschlag von Rubeanwasserstoff, $(\text{CSNH}_2)_2$, der mit dem Kadmiumpulver nicht verwechselt werden darf.

In dem Filtrate vom Kadmiumpulver wird das komplexe Cyankupfersalz durch Abdampfen mit konzentrierter Salpetersäure zerstört und nach dem Aufnehmen mit Wasser das Kupfer mit Ferrocyan-Kupfer kalium nachgewiesen (S. 98).

Die Scheidung von Kupfer und Kadmium kann auch mit Rhodan- ammonium ausgeführt werden. Die blaue Lösung der komplexen Ammoniakverbindungen wird mit Hydroxylaminsalz oder Hydrazin- salz reduziert und das Kupfer als Rhodanür gefällt (S. 98). Aus dem Filtrat wird das Kadmium mit Schwefelwasserstoff niederschlagen.

Schema des Trennungsganges.

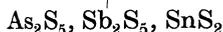
Niederschlag	
$\text{HgS}, \text{PbS}, \text{Bi}_2\text{S}_3, \text{CuS}, \text{CdS}, \text{As}_2\text{S}_3, (\text{As}_2\text{S}_5), \text{Sb}_2\text{S}_3, (\text{Sb}_2\text{S}_5), \text{SnS}, \text{SnS}_2$	
Digestion mit Schwefelammonium	
Lösung (Arsengruppe) $\text{AsS}_4'''', \text{SbS}_4''', \text{SnS}_3''$	Rückstand (Kupfergruppe) $\text{HgS}, \text{PbS}, \text{Bi}_2\text{S}_3, \text{CuS}, \text{CdS}.$

Trennung der Arsengruppe.

a) mit Salzsäure

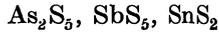


Fällen mit verd. Schwefelsäure



Erhitzen mit konz. Salzsäure

Rückstand	Lösung
As_2S_5	$\text{Sb}''', \text{Sn}''''$
Lösen in konz. Salpetersäure	Behandlung mit Zink oder Eisen
AsO_4''''	
Fällen mit Magnesiamixtur	
$\text{AsO}_4\text{MgNH}_4$	

b) mit AmmonkarbonatKochen mit Ammonkarbonatlösung

Lösung	Rückstand
$\text{AsS}_4''' + \text{AsSO}_3'''$	$\text{Sb}_2\text{S}_5, \text{SnS}_2$
Lösen in konz. Salpetersäure	Lösung in Salzsäure
AsO_4'''	$\text{Sb}^{\cdot\cdot}, \text{Sn}^{\cdot\cdot}$
Fällen mit Magnesiamixtur	
$\text{AsO}_4\text{MgNH}_4$	

Trennung der Kupfergruppe.NiederschlagBehandlung mit 20%iger Salpetersäure

Rückstand	Lösung
$\text{HgS}, (\text{PbSO}_4)$	$\text{Pb}^{\cdot\cdot}, \text{Bi}^{\cdot\cdot}, \text{Cu}^{\cdot\cdot}, \text{Cd}^{\cdot\cdot}$
	Abrauchen mit Schwefelsäure
Fällung	Lösung
PbSO_4	$\text{Bi}^{\cdot\cdot}, \text{Cu}^{\cdot\cdot}, \text{Cd}^{\cdot\cdot}$
	Übersättigen mit Ammoniak
Fällung	Lösung
$\text{Bi}(\text{OH})_3$	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{\cdot\cdot}, \text{Cd}(\text{NH}_3)_6^{\cdot\cdot}$
	Versetzen mit Cyankalium
	$\text{CuCy}_4''', \text{CdCy}_4''$
	Einleiten von Schwefelwasserstoff
Lösung	Fällung
CuCy_4'''	$\text{CdS}.$

III. Schwefelammoniumgruppe.

Eine Probe des Filtrates der Schwefelwasserstoffgruppe oder der ursprünglichen Lösung wird mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion und ohne Rücksicht auf einen entstehenden Niederschlag mit Schwefelammonium versetzt. Erfolgt keine Fällung, so ist kein Element der Schwefelammoniumgruppe vorhanden, und man kann zur vierten Gruppe weiter gehen. Fällt ein Niederschlag, so ist zunächst eine Vorprüfung auf Phosphorsäure auszuführen, die aus der Analyse beseitigt werden muß, da bei ihrer Anwesenheit auch die Erdalkalimetalle als Phosphate in die Schwefelammoniumgruppe fallen.

Auch eine Vorprüfung auf Chromsäure ist erforderlich, wenn die Analyse nicht mit Schwefelwasserstoff behandelt worden war, weil sich bei Anwesenheit von Chromat unlösliche Erdalkalichromate bilden können, die mit Schwefelammonium schwer zersetzlich sind. Zur Prüfung auf Chromsäure kocht man die Substanz mit Sodalösung aus, filtriert, säuert das Filtrat mit Schwefelsäure an und prüft mit der Wasserstoffsuperoxydreaktion auf Chrom (vgl. S. 66). Bei Anwesenheit von Chromat reduziert man es durch Kochen der Analysenlösung mit Salzsäure und Alkohol (S. 67).

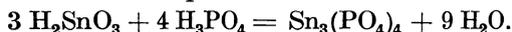
Nachweis und Abscheidung der Phosphorsäure. Eine Probe des Filtrates der Schwefelwasserstoffgruppe wird mit Ammonmolybdat auf Phosphorsäure geprüft (S. 37). Der Schwefelwasserstoff muß vorher völlig zerstört sein, da er sonst durch Reduktion des Molybdates Blaufärbung bewirkt. Außerdem muß die Salzsäure, die die Reaktion ebenfalls stört, ausgetrieben werden. Beides wird durch Abrauchen mit Salpetersäure erreicht.

Zur Abscheidung der Phosphorsäure raucht man die ganze Lösung zweimal mit Salpetersäure ab zur Überführung in Nitrate. Diese werden mit viel verdünnter Salpetersäure aufgenommen und mit einigen Stückchen Zinn versetzt. Dann wird auf dem Wasserbad oder auf kleiner Flamme solange erwärmt, bis eine klar abgegossene Probe keine Molybdänreaktion mehr gibt. Es ist darauf zu achten, daß die Flüssigkeit während der Behandlung mit dem Zinn nicht völlig eintrocknet, und eventuell ist die verdampfende Säure zu ersetzen.

Die Salpetersäure reagiert mit dem Zinn unter Bildung von Metazinnensäure:



Diese gibt mit der Phosphorsäure unlösliches Stanniphosphat:



Da die Metazinnensäure ebenfalls unlöslich ist, so kommt bei der Reaktion nichts in die Analyse hinein. In Salzsäure ist Zinn löslich, daher muß diese Säure vor der Behandlung mit Zinn vertrieben werden.

Sobald die Phosphorsäure völlig abgeschieden ist, kocht man auf; dekantiert nach Möglichkeit und läßt die Flüssigkeit in einem engen Zylinder (Meßzylinder) sich klären. Dann gießt man durch ein Filter, verdünnt eine Probe soweit mit Wasser, daß die Säure noch 4% ig ist, und leitet Schwefelwasserstoff ein, um auf eine eventuelle Verunreinigung des Zinns durch Blei zu prüfen. Fällt die Probe positiv aus, so ist die Gesamtmenge in gleicher Weise mit Schwefelwasserstoff zu behandeln, andernfalls kann sofort die Schwefelammoniumfällung vorgenommen werden.

Zur Ausfällung des Schwefelammoniumniederschlags wird die Lösung zunächst mit Ammoniak neutralisiert (Lackmuspapier) und ohne Berücksichtigung des entstehenden Niederschlags mit Schwefelammonium versetzt.

Zur Kontrolle der Vollständigkeit der Fällung nimmt man mit dem Glasstab nach kräftigem Umrühren Tropfen aus dem Fällungsgemisch heraus und bringt sie auf Filtrierpapier. Daneben gibt man Tropfen von Bleiazetatlösung. Gibt es an der Stelle, wo die in das Papier einziehenden Flüssigkeiten zusammentreffen, eine dunkle Zone, so ist die Fällung beendet. Ein unnützer Überschuß von Schwefelammon ist zu vermeiden, da sonst Nickelsulfid gern kolloidale Lösungen bildet.

Der Niederschlag wird abfiltriert und ausgewaschen, Filtrat und Waschwasser werden getrennt aufgefangen. Der Niederschlag wird in eine Porzellanschale abgekatscht und möglichst gleich weiter verarbeitet. Das Filtrat wird eingedampft zur Vertreibung des überschüssigen Schwefelammons und am besten werden durch Glühen des Rückstandes auch

die anderen Ammonsalze verjagt, da sie bei der Fällung der Erdalkalien stören. War das Filtrat durch kolloidal gelöstes Nickel braun gefärbt, so scheidet man dieses zuerst durch Kochen mit Essigsäure ab und dampft erst nach dem Abfiltrieren des abgeschiedenen Sulfids ein.

Prüfung des Schwefelammoniumniederschlags auf Oxalsäure. An dieser Stelle der Analyse kann eine Prüfung auf Oxalsäure eingeschaltet werden, die aber besser wie die anderen organischen Substanzen zu Beginn der Analyse (vgl. S. 154) entfernt wird.

Eine Probe des Niederschlags wird mit Sodalösung gekocht. Der unlösliche Rückstand wird abfiltriert, das Filtrat mit Essigsäure angesäuert und mit Chlorkalzium versetzt. Der entstehende Niederschlag wird mit Salzsäure behandelt und wenn nötig filtriert. Die klare Lösung wird mit Natriumazetat im Überschuß versetzt. Ein Niederschlag von Kalziumoxalat zeigt die Anwesenheit der Säure an. (Kontrolle mit Schwefelsäure und Permanganatlösung S. 148). Zur Entfernung der Oxalsäure, bei deren Gegenwart die Erdalkalien ebenfalls mit der Ammonsulfidgruppe zusammenfallen, kocht man den ganzen Schwefelammoniumniederschlag fünf Minuten lang mit Soda aus und filtriert heiß ab. Im Filtrat ist die Oxalsäure; im Rückstand sind die als Oxalate vorhanden gewesenen Erdalkalien in Karbonate übergegangen. Die Sulfide und Hydroxyde der Metalle der Schwefelammoniumgruppe bleiben unverändert. Löst man den gut gewaschenen Rückstand nun in Salzsäure und fällt nochmals mit Schwefelammonium, so bleiben die Erdalkalien jetzt in Lösung und werden mit dem Filtrat der ersten Fällung vereinigt.

Vorproben mit dem Schwefelammoniumniederschlag. Vor Ausführung der eigentlichen Trennung können einige Vorproben zur Orientierung ausgeführt werden. Eine Probe des Niederschlags löse man in Salzsäure und etwas Salpetersäure und prüfe auf Eisen mit der Rhodanreaktion und der Berlinerblauprobe (S. 77 u. 79).

Eine andere Probe wird in wenig Säure gelöst, mit Soda neutralisiert und auf Zink geprüft (S. 92).

Eine dritte Probe prüfe man mit Mennige und Salpetersäure auf Mangan (S. 73).

Mit einer Borax- und Phosphorsalzperle kann auf Kobalt geprüft werden (S. 86).

Je nach dem Ausfall dieser Proben kann unter Umständen der Trennungsgang abgekürzt werden, so daß ihre Ausführung oft eine wesentliche Zeitersparnis ermöglicht.

Trennung des Schwefelammoniumniederschlags.

a) Wasserstoffsuperoxydtrennung¹⁾.

Theorie des Trennungsganges. Die Methode beruht auf dem Verhalten der einzelnen Metalle der Schwefelammoniumgruppe gegen Wasserstoffsuperoxyd in natronalkalischer und ammoniakalischer Lösung.

Der Schwefelammoniumniederschlag enthält die Sulfide von Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan und Zink, sowie die Hydroxyde von Aluminium und Chrom. Durch Lösung in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure entstehen die Chloride dieser Metalle. Beim Eingießen in natronalkalisches Wasserstoffsuperoxyd werden Nickel, Eisen und Kobalt als Hydroxyde, Mangan als Superoxydhydrat gefällt, während Aluminium und Zink als Aluminat und Zinkat gelöst bleiben, und Chrom zu ebenfalls löslichem Chromat oxydiert wird. Durch ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd werden dann Nickel und Kobalt von Eisen und Mangan getrennt,

¹⁾ Zeitschrift für analytische Chemie 47, 665.

da aus der salzsauren Lösung des oben gefällten Niederschlages mit diesen Reagentien Eisen und Mangan fallen, während Nickel und Kobalt als Komplexsalze in Lösung bleiben.

Ausführung der Trennung. Der abgeklatschte Niederschlag, bestehend aus CoS , NiS , FeS , MnS , ZnS , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, wird in der Porzellanschale mit wenig verdünnter Salzsäure übergossen und unter Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Salpetersäure bis zur Lösung erwärmt. Schwefel, der sich bei der Lösung oft abscheidet, ballt sich leicht zusammen und kann entfernt werden. Die möglichst wenig saure Lösung — wurde beim Lösen zuviel Säure verwendet, so muß sie zum größten Teil verdampft werden — wird langsam eingegossen in ein Gemisch aus 25 ccm 20 %iger Natronlauge und ebensoviel 3 %igem Wasserstoffsperoxyd. Darauf wird noch etwa eine Viertelstunde erwärmt zur völligen Oxydation des Chroms.

Es fällt ein Niederschlag A, der aus $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$ besteht. Das Filtrat B, das bei Gegenwart von Chrom gelb gefärbt ist, enthält $\text{Al}(\text{OH})_2\text{ONa}$, $\text{Zn}(\text{ONa})_2$, CrO_4Na_2 .

Trennung von Aluminium, Chrom und Zink. Das Filtrat B wird angesäuert, am besten mit verdünnter Salpetersäure, da Salzsäure mit dem Chromat unter Bildung von Chromisalz reagieren kann, und dann mit Ammoniak im Überschuß versetzt. Es fällt das Aluminium als weißes, voluminöses $\text{Al}(\text{OH})_3$. Identitätsreaktion Thenards Blau (S. 63).

Alumi-
nium

Das Filtrat enthält unverändertes Chromat und Zinkammoniumkomplexsalz $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$. Es wird mit Essigsäure angesäuert, mit essigsaurem Natrium versetzt und mit Chlorbarium gefällt. Der gelbe Niederschlag, BaCrO_4 , wird abfiltriert, in Salzsäure gelöst und mit Natriumazetat zurückgefällt. Identitätsreaktion: Überchromsäureprobe (S. 66). Die Kontrollreaktionen sind hier unbedingt erforderlich, da an dieser Stelle meist ein weißer Niederschlag von BaSO_4 ausfällt, der entweder Verunreinigungen oder der durch Oxydation entstandenen Schwefelsäure sein Entstehen verdankt. Bei geringen Mengen von Chromat kann dieses daher durch den Sulfatniederschlag verdeckt werden.

Chrom

In das Filtrat, das nur noch das Zink enthält, wird in essigsaurer Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Zink fällt als weißes Schwefelzink. Identitätsreaktion: Rinmanns Grün (S. 92).

Zink

Nach einer zweiten Methode wird das Filtrat vom Aluminium mit Salzsäure sauer gemacht, und das Chrom durch Kochen mit Salzsäure und Alkohol oder schwefliger Säure zu Chromisalz reduziert. Darauf wird mit Ammoniak gefällt. Es fällt das Chrom als $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Ein unnötig großer Ammoniaküberschuß ist zu vermeiden, weil das Chromhydroxyd nicht unlöslich darin ist. Im Filtrat wird das Zink mit Schwefelwasserstoff gefällt.

Trennung von Kobalt, Nickel, Eisen, Mangan. Der Niederschlag A wird abgeklatscht und in der Porzellanschale in wenig Salzsäure unter Zusatz einiger Tropfen Wasserstoffsperoxyd gelöst und die Lösung zum Sieden erhitzt. Dann wird langsam eingegossen in ein Gemisch von 20 ccm konzentriertem Ammoniak und ebensoviel 3 %igem Wasserstoffsperoxyd. Die fertige Fällung muß stark nach Ammoniak riechen.

Es fallen aus Eisen und Mangan als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und $\text{MnO}(\text{OH})_2$. In Lösung bleiben Nickel und Kobalt; Nickel als Ammoniumkomplexsalz (S. 87), Kobalt als Kobaltiaksalz (S. 82).

Trennung von Kobalt und Nickel. Diese können durch Dicyandiamidin getrennt werden. Man versetzt das ammoniakalische Filtrat mit Dicyandiamidinsalz (2—3 g) und dann mit 10 % iger Kalilauge bis zur Gelbfärbung (S. 89). Das Nickelsalz des Dicyandiamidins fällt aus. Das Nickel wird nach S. 87 identifiziert.

NickelKobalt

Aus dem Filtrat vom Nickeldicyandiamidinniederschlag fällt man mit Schwefelammonium das Kobalt und identifiziert es nach S. 85.

Nebeneinander können Kobalt und Nickel nachgewiesen werden als Kobaltkaliumnitrit und als Nickelhydroxyd.

Für diese Nachweise wird das ammoniakalische Filtrat zur Trockne gedampft, die Ammonsalze werden verglüht und der Rückstand mit Salpetersäure aufgenommen. Die Lösung wird mit Soda neutralisiert und in zwei Teile geteilt. Die eine Hälfte dient zum Nachweis des Kobalts mit Natriumnitrit und Chlorkalium in essigsaurer Lösung als $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ (S. 85).

Kobalt

Die andere Hälfte wird zum Nickelnachweis verwendet, indem man zunächst mit Cyankalium und Oxydationsmitteln das Kobalt in K_3CoCy_6 überführt und dann das Nickel mit Brom und Natronlauge als $\text{Ni}(\text{OH})_3$ fällt (S. 87). Beide Niederschläge werden durch Kontrollreaktionen identifiziert.

Nickel

Zum Nachweis des Nickels neben Kobalt kann das Dimethylglyoxim dienen. Die ammoniakalische Nickel-Kobaltlösung wird mit dem festen Reagens gekocht (vgl. S. 88).

Kobalt neben Nickel wird nachgewiesen durch Überführen in das Rhodanid und Ausschütteln mit Amylalkohol (S. 85). Die Probe wird in der nach Zerstörung der Komplexsalze erhaltenen Lösung ausgeführt.

Trennung von Eisen und Mangan. Der Niederschlag von Eisenhydroxyd und Mangansuperoxydhydrat wird in wenig Salzsäure gelöst. Die Lösung wird mit Soda versetzt bis zur Bildung basischer Salze und bis zum Auftreten eines bleibenden Niederschlags. Der Niederschlag wird mit zwei Tropfen Essigsäure wieder gelöst. Darauf wird essigsaurer Natriumazetat, $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$, während Mangan in Lösung bleibt. Das Eisen wird durch Rhodan- und Berlinerblaureaktion (S. 77 u. 79) identifiziert.

Eisen

Aus dem Filtrat von Eisen wird das Mangan mit Natronlauge und Bromwasser als Superoxydhydrat $\text{MnO}(\text{OH})_2$ gefällt. Nach dem Abfiltrieren identifiziert man es mit der Salpetersäure-Mennige-Probe (S. 73), da an dieser Stelle auch Kobalt oder Nickel, wenn sie bei der Trennung vom Eisen mit niedergerissen wurden, ausfallen können.

Mangan

Aus der salzsauren Lösung des Niederschlags von Eisen und Mangan kann das Eisen nach Zusatz von 1 g Salmiak und 1 g Hydroxylaminchlorid mit Ammoniak gefällt werden, während Mangan in Lösung bleibt und schließlich durch Schwefelammonium abgeschieden wird. (Vgl. S. 71.)

Die beiden Elemente lassen sich auch direkt in dem Niederschlag ohne Trennung nebeneinander nachweisen. Das Mangan wird durch die Manganschmelze und durch die Mennige-Salpetersäureprobe erkannt. Das Eisen wird als Berlinerblau und als Rhodanid nachgewiesen.

Schema des Trennungsganges.

Schwefelammoniumniederschlag:		
CoS, NiS, FeS, MnS, Cr(OH) ₃ , Al(OH) ₃ , ZnS.		
Lösung in Salzsäure und Salpetersäure:		
Co ^{··} , Ni ^{··} , Fe ^{··} , Mn ^{··} , Cr ^{···} , Al ^{··} , Zn ^{··}		
Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd		
Niederschlag A	Lösung B	
Co(OH) ₃ , Ni(OH) ₂ , Fe(OH) ₃ , MnO(OH) ₂	AlO ₃ H ₂ ' , CrO ₄ '' , ZnO ₂ ''	
Lösen in Salzsäure	Ansäuern, Fälln mit Ammoniak	
Co ^{··} , Ni ^{··} , Fe ^{··} , Mn ^{··}	Fällung	Lösung
Wasserstoffsuperoxyd u. Ammoniak	Al(OH) ₃	CrO ₄ '' , Zn(NH ₃) ₆ ··
Lösung	Niederschlag	Trennung mit
Co(NH ₃) ₆ ·· , Ni(NH ₃) ₆ ··	Fe(OH) ₃ MnO(OH) ₂	Bariumchlorid
Dicyandiamidtren-	Natriumazetattrennung oder	oder durch Re-
nung oder Nachweis	Hydroxylamintrennung oder	duktion u. Am-
nebeneinander	Nachweis nebeneinander.	moniak

2. Die Bariumkarbonat- und die Natriumazetatmethode.

Neben der Wasserstoffsuperoxydmethode seien hier zwei Methoden erwähnt, die kombiniert mit einem Salzsäuretrennungsverfahren ebenfalls zur Scheidung der Elemente der Schwefelammoniumgruppe dienen.

Theorie des Trennungsganges. Die Trennung beruht hier zunächst auf dem Umstand, daß Kobalt- und Nickelsulfid bald nach ihrer Fällung in drei- bis vierprozentiger Salzsäure unlöslich sind und dadurch von den leichtlöslichen Sulfiden des Eisens, Mangans und Zinks, sowie von den Hydroxyden des Aluminiums und des Chroms geschieden werden können. Zur Trennung des salzsäurelöslichen Teiles kommt dann entweder in Wasser aufgeschlämmtes Bariumkarbonat oder Natriumazetat zur Verwendung. Mit diesen Reagentien setzen sich die basischen Chloride der Elemente Eisen, Aluminium, Chrom um und geben bei hydrolytischer Spaltung die Hydroxyde, während Mangan und Zink in Lösung bleiben.

Ausführung der Trennung. Der in der Schale abgeklatschte Schwefelammoniumniederschlag wird mit 3—4 %iger Salzsäure übergossen und bei Zimmertemperatur einige Minuten damit umgerührt. Darauf wird filtriert und ausgewaschen. Der Niederschlag Kobalt- und Nickelsulfid wird in Säure gelöst und wie oben getrennt.

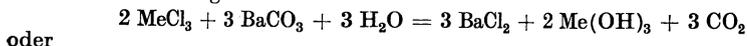
Das Filtrat wird siedend heiß zur Oxydation des Eisens mit Salpetersäure versetzt und gekocht, bis die vorübergehende, durch Stickoxyd bewirkte Braunfärbung verschwunden ist.

Die Bariumkarbonatmethode.

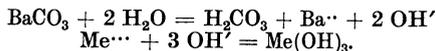
Für die Trennung mit Bariumkarbonat wird die oxydierte Lösung mit Sodalösung versetzt, bis ein bleibender Niederschlag auftritt, und dann mit einem oder zwei Tropfen Salzsäure, so daß sich der Niederschlag gerade wieder löst.

Zu der geklärten, in einem Erlenmeyer befindlichen Flüssigkeit gibt man in der Kälte solange in Wasser aufgeschlämmtes Bariumkarbonat, als noch Kohlensäure entwickelt wird, und schüttelt damit. Die Menge des Bariumkarbonats ist ausreichend, wenn unangegriffene Bariumkarbonatteilchen auf dem Boden des Gefäßes zu beobachten sind.

Es fallen Eisen, Aluminium und Chrom als Hydroxyde, während Mangan und Zink in Lösung bleiben.



oder



Der Niederschlag von Eisen, Aluminium und Chrom, der auch noch das überschüssig zugesetzte Bariumkarbonat enthält, wird in Salzsäure gelöst und siedend heiß mit Schwefelsäure versetzt zur Ausfällung des Bariums. Nach dem Abfiltrieren des Bariumsulfates wird Eisen mit Natronlauge und Wasserstoffsperoxyd gefällt und im Filtrat können Chrom und Aluminium mit Ammoniak getrennt werden (vgl. S. 169).

Das Mangan und Zink enthaltende Filtrat wird ebenfalls heiß mit Schwefelsäure versetzt, um das Baryum zu fällen, das bei der Umsetzung der Chloride in Lösung gegangen ist. Darauf kann nach dem Filtrieren das Mangan mit Natronlauge und Bromwasser oder Wasserstoffsperoxyd abgeschieden werden, das Zink wird mit Schwefelwasserstoff gefällt.

Die Natriumazetatmethode.

Zur Trennung mit Natriumazetat wird die oxydierte Lösung ebenfalls mit Soda neutralisiert bis zum bleibenden Niederschlag. Dieser wird in etwas Essigsäure gelöst. Dann wird ein Überschuß von Natriumazetat zugegeben, verdünnt und gekocht. Eisen, Aluminium und Chrom fallen aus als basische Azetate oder Hydroxyde, Mangan und Zink bleiben in Lösung. Zink kann nach dem Filtrieren aus dem essigsauren Filtrat mit Schwefelwasserstoff sofort gefällt werden, Mangan wird dann als Braunstein abgeschieden. Der Niederschlag wird wie oben getrennt.

Anmerkung 1. Die Azetatmethode ist nur sicher, wenn wenig Chrom neben viel Eisen und Aluminium vorhanden ist, da dann das Chrom infolge von Adsorption oder durch Komplexsalzbildung mit diesen beiden zusammenfällt, obwohl es an sich durch Natriumazetat gar nicht oder, wenn es als basisches Salz vorliegt, nur unvollständig gefällt wird.

Anmerkung 2. Beim Abscheiden des Zinks mit Schwefelwasserstoff tritt häufig an Stelle des weißen Zinksulfidniederschlags ein schwarzer Niederschlag auf. Diese Erscheinung beruht auf der Ausfällung von Nickel, das beim Behandeln des Sulfidniederschlags mit Salzsäure in Lösung ging und als Sulfid niedergeschlagen wird. Man löst in diesem Falle den Niederschlag auf und prüft in der Lösung auf Zink, nachdem Nickel in ein Cyankomplexsalz übergeführt wurde (S. 92).

IV. Die Ammonkarbonatgruppe.

Der Rückstand, der nach dem Eindampfen des Filtrates der Schwefelammoniumgruppe und dem Verglühen der Ammonsalze hinterbleibt, wird in einem möglichst kleinen Volumen verdünnter Salzsäure gelöst.

Von dieser Lösung, oder wenn die drei ersten Gruppen nicht zugegen waren, von der Analysenlösung wird eine Probe genommen zur Prüfung auf die Ammonkarbonatgruppe. Die Probe wird mit Ammoniak neutralisiert, soviel Chlorammoniumlösung zugegeben, daß ein eventuell entstehender Niederschlag von Magnesium (S. 57) wieder gelöst wird. Darauf wird zum Sieden erhitzt, mit Ammonkarbonat versetzt und kurz aufgeköcht, um saure Karbonate und karbaminsäures Salz in Karbonat zu verwandeln. Erfolgt kein Niederschlag, so geht man zur Untersuchung auf Magnesium und die Alkalien über.

Fällt ein Niederschlag, so wird die Hauptmenge der Lösung ebenfalls mit Ammoniak und Chlorammonium versetzt und in derselben Weise

mit Ammonkarbonat gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und ausgewaschen. Er kann die Karbonate BaCO_3 , SrCO_3 und CaCO_3 enthalten. Filtrat und Waschwasser werden getrennt aufgefangen. Das Filtrat wird zur Untersuchung auf Magnesium und die Alkalien zurückgestellt.

Theorie des Trennungsganges. Zur Trennung des Niederschlages benutzt man zunächst die verschiedene Löslichkeit der Erdalkalichromate. Bariumchromat hat das kleinste Löslichkeitsprodukt, beim Strontiumchromat ist es wesentlich größer und Kalziumchromat ist leicht löslich.

Barium- und Strontiumionen werden daher von neutralen Chromaten gefällt, da in der neutralen Chromatlösung die Konzentration der CrO_4^{--} -Ionen ausreicht zur Bildung des Löslichkeitsproduktes von SrCrO_4 . In schwach saurer Lösung oder in Bichromatlösung ist die Konzentration der Chromationen entsprechend der Gleichung $2\text{CrO}_4^{--} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ wesentlich geringer. Sie reicht daher nicht mehr zur Fällung des Strontiumions, wohl aber zur Fällung des Bariumions. In stark saurer Lösung ist alles Chromation in Bichromation übergeführt, so daß auch das Bariumion nicht mehr gefällt werden kann. Man arbeitet daher bei Gegenwart von Essigsäure und Natriumazetat, das einerseits die Dissoziation der Essigsäure herabsetzt und andererseits auch die bei der Fällung freiwerdenden Wasserstoffionen unschädlich macht.

Die Trennung von Strontium und Kalzium wird entweder durch die verschiedene Löslichkeit der Nitrate in Alkohol erreicht, oder man benutzt den Umstand, daß Kalziumsulfat im Gegensatz zu Strontiumsulfat löslich ist in konzentrierter Ammonsulfatlösung.

Ausführung der Trennung. Der Niederschlag wird zunächst auf die Anwesenheit von Barium geprüft. Eine Probe wird auf dem Uhrglas mit Essigsäure gelöst und nach Zugabe von Natriumazetat mit Kaliumbichromatlösung versetzt. Ein gelber Niederschlag von Bariumchromat deutet auf Gegenwart von Barium.

Bei Abwesenheit von Barium kann in derselben Probe auf Strontium geprüft werden. Man gibt soviel Ammoniak zu, daß die Flüssigkeit rein gelb erscheint und dunstet unter Kratzen mit dem Glasstab etwas ein über kleiner leuchtender Flamme und nicht zu weit, da sonst andere Salze auskristallisieren. Bildet sich ein gelber kristallinischer Niederschlag, so untersuche man ihn unter dem Mikroskop auf Strontiumchromatkristalle (S. 48).

Bei Abwesenheit von Barium kann der Karbonatniederschlag sofort auf Nitrat verarbeitet und wie unten folgt getrennt werden.

Bei Gegenwart von Barium wird dieses zuerst als Chromat abgeschieden. Der Karbonatniederschlag wird in eine Porzellanschale abgeklatscht und in Essigsäure unter Erwärmen gelöst. Ist die Niederschlagsmenge nur gering, so löst man auf dem Filter in heißer Essigsäure, wobei man die durchgelaufene Flüssigkeit mehrfach von neuem erwärmt und wieder auf das Filter gießt, um eine möglichst konzentrierte Lösung zu erhalten. Die Lösung wird mit Natriumazetat versetzt und siedend heiß mit heißer Kaliumbichromatlösung gefällt, um einen gut filtrierbaren Niederschlag zu erhalten. Die gelbe Bariumchromatlösung wird nach dem Abfiltrieren spektralanalytisch und durch die auf S. 49 angegebenen Reaktionen identifiziert.

Barium

Aus dem Filtrat werden Strontium und Kalzium wieder als Karbonat gefällt. Man neutralisiert dazu mit Ammoniak und fällt wieder mit Ammonkarbonat. Der Karbonatniederschlag wird sorgfältig gewaschen zur völligen Entfernung von Chromat. Dann wird der Karbonat-

niederschlag gelöst in Salpetersäure und die Lösung eingedunstet, zuerst auf freier Flamme, nachher auf dem Wasserbad, damit nicht die Nitate in Oxyde übergehen können.

Die trockenen Nitate werden in der Schale zusammengekratzt und in einen kleinen Erlenmeyer gebracht, wo sie mit etwa 10—15 ccm einer Mischung aus gleichen Raumteilen Alkohol und Äther übergossen und einige Zeit geschüttelt werden. Das Kalziumnitrat löst sich, das Strontiumnitrat bleibt zurück und wird abfiltriert. Es wird am besten spektroskopisch identifiziert, außerdem auch durch die Strontiumchromatkristalle unter dem Mikroskop.

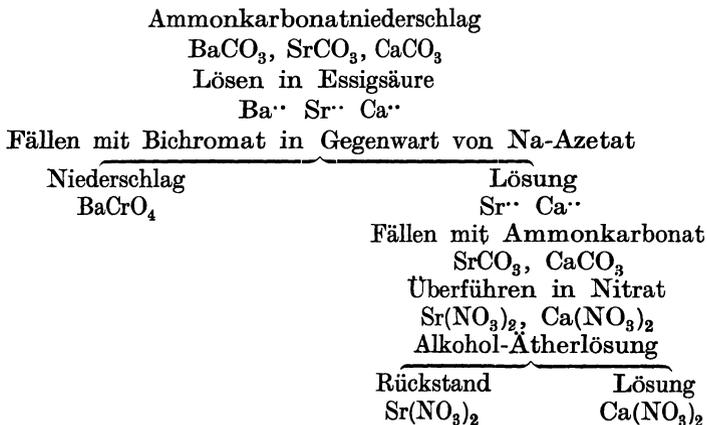
Die Alkohol-Ätherlösung, die das Kalziumnitrat enthält, wird auf dem Dampfbade, nicht auf offenem Feuer, wegen der Entzündlichkeit der Ätherdämpfe, abgedampft. Im Rückstand wird sowohl spektroskopisch als auch nach der Auflösung in Wasser mit Ammonoxalat das Kalzium identifiziert (S. 45). Eine Fällung des Kalziums direkt aus der Äther-Alkohol-Lösung ist nicht angängig, da durch dieses Gemisch das in Alkohol schwerlösliche Ammonoxalat aus der Reagenzlösung gefällt wird.

Trennung von Strontium und Kalzium mit Ammonsulfat. Das Filtrat von dem Bariumchromatniederschlag oder bei Abwesenheit von Barium die essigsäure Lösung des Karbonatniederschlags wird mit kalt gesättigter Ammonsulfatlösung versetzt. Der Niederschlag, der aus Strontiumsulfat, verunreinigt mit Kalziumsulfat, besteht, wird abfiltriert.

Das Filtrat wird mit Ammonoxalat versetzt zur Abscheidung des Kalziumoxalats. Bei geringen Mengen von Kalzium erfolgt die Abscheidung infolge der großen Ammonsalmengen erst nach einiger Zeit.

Zur Vorprüfung auf die drei Erdalkalien verwendet man auch mitunter Strontiumsulfatlösung und Gipswasser. Die Lösung der Erdalkalikarbonate wird in einer Probe mit Strontiumsulfatlösung versetzt. Ein Niederschlag (Bariumsulfat) deutet auf Barium. Bei Abwesenheit von Barium wird eine zweite Probe mit Gipswasser versetzt. Fällt ein Niederschlag (Strontiumsulfat), so ist die Anwesenheit von Strontium wahrscheinlich.

Schema des Trennungsganges.



Magnesium und die Alkalien.

Eine Probe des Filtrates von der Ammonkarbonatgruppe wird auf Magnesium untersucht. Inzwischen dampft man die Hauptmenge des Filtrates zur Trockne, glüht zur Vertreibung der Ammonsalze und prüft, wenn die Reaktion auf Magnesium negativ ausgefallen war, den verbleibenden Rückstand auf Alkalien. Ist Magnesium zugegen, so wird es aus dem Glührückstand nach der unten folgenden Vorschrift abgetrennt. Waren in der Analyse Schwermetalle und Erdalkalien nicht zugegen und fiel auch die Prüfung auf Magnesium in der Substanzlösung negativ aus, so kann sie direkt zur Alkaliuntersuchung verwendet werden.

Zur Prüfung auf Magnesium versetzt man die Probe des Filtrates der Ammonkarbonatgruppe mit Natriumphosphatlösung. Bei Gegenwart von Magnesium fällt ein Niederschlag von Magnesiumammoniumphosphat $Mg(NH_4)PO_4$, der unter dem Mikroskop die charakteristischen Kristallformen zeigt, während Kalziumphosphat, das an dieser Stelle ausfällt, wenn es mit Ammonkarbonat nicht vollständig abgetrennt wurde, amorph ist.

Die Probe kann auch direkt unter dem Mikroskop ausgeführt werden. Man setzt einen Tropfen des Filtrates auf einen Objektträger, bringt ein Kriställchen Phosphorsalz hinein und legt das Ganze unter das Mikroskop. In dem Maße wie das Phosphorsalz sich löst, erfolgt auch die Bildung der Kristalle des Ammoniummagnesiumphosphates.

Kann die Lösung der Analysesubstanz direkt zur Magnesiumprüfung verwendet werden, so wird eine Probe davon zuerst mit Ammoniak, dann mit Chlorammonium versetzt bis zur Lösung des eventuell entstandenen Niederschlags und schließlich mit Natriumphosphat zur Fällung.

Abscheidung des Magnesiums. Zur Trennung des Magnesiums von den Alkalien kann Natriumphosphat nicht verwendet werden, da dadurch Natrium eingeschleppt würde. Die Trennung wird daher bewirkt durch Fällen mit Barytwasser oder auch durch Umsatz mit Quecksilberoxyd, Reagentien, die man leicht wieder aus der Analyse beseitigen kann.

Da das Hydroxyd des Magnesiums bei Gegenwart von Ammonsalzen nicht ausfällt, so müssen diese vor seiner Abscheidung, wie oben angegeben, verjagt werden. Den von Ammonsalzen befreiten Glührückstand löst man in Wasser und einigen Tropfen Salzsäure und fällt mit Barytwasser das Magnesium als Hydroxyd heraus. Der Hydroxydniederschlag wird abfiltriert und zu Kontrollreaktionen verwendet (S. 57).

Magne-
sium

Das Filtrat wird mit Ammonkarbonat versetzt zur Abscheidung des Bariums als Bariumkarbonat. Das von Bariumkarbonat getrennte Filtrat wird wieder eingedampft, und der Rückstand wird zur Verjagung des Ammonkarbonats mäßig gegläht. Es bleiben zurück die Chloride von Kalium und Natrium.

Zur Abscheidung des Magnesiums mit Quecksilberoxyd wird der von den Ammonsalzen befreite und in wenig Salzsäure gelöste Glührückstand mit in Wasser aufgeschlämtem gelben Quecksilberoxyd zusammengebracht und zwei- bis dreimal damit eingedampft. Dann wird gelinde gegläht (Abzug), wobei das Quecksilberoxyd und das entstandene Sublimat sich verflüchtigen, während Magnesium als MgO neben den Alkalichloriden zurückbleibt. Da diese im Gegensatz zu dem Magnesiumoxyd in Wasser leicht löslich sind, lassen sie sich durch Auslaugen mit Wasser leicht davon trennen.

Trennung von Kalium und Natrium. Zuerst prüfe man durch Flammenfärbung mit dem Kobaltglas auf die beiden Alkalimetalle. Beim Natrium berücksichtige man die Dauer der Färbung, da Spuren von Natrium stets gefunden werden. Ferner ist zu bedenken, daß schon kleine Mengen Natrium die Kaliumfärbung verdecken können, während der umgekehrte Fall nie eintreten kann.

Alsdann werden die Chloride in Wasser gelöst. In einer Probe der Lösung überzeuge man sich mit Neßlerschem Reagens davon, daß die Ammonsalze völlig verjagt sind. Darauf prüfe man in neuen Proben mit Kobaltnatriumnitrit, mit Weinsäure und mit Platinchlorwasserstoffsäure auf Kalium (S. 14). Bei Abwesenheit von Kalium weise man das Natrium in der Lösung direkt durch Überführung in Natriumplatinchlorid, oder durch Eindampfen an den Kochsalzkristallen nach (S. 10).

Bei Gegenwart von Kalium versetze man mit Platinchlorwasserstoffsäure im Überschuß und dampfe, ohne auf den Kaliumplatinchloridniederschlag Rücksicht zu nehmen, zur Sirupkonsistenz ein. Völliges Eintrocknen ist zu vermeiden, da sonst das Natriumplatinchlorid unlöslich in Alkohol wird.

Kalium Dann nehme man den rein gelben Rückstand mit etwa 80 % igem Alkohol auf, wobei keine Wolke entstehen darf, da dies auf unzureichenden Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure deutet und filtriere vom ungelöst bleibenden Kaliumplatinchlorid in einen Porzellantiegel ab. Den Niederschlag von Kaliumplatinchlorid identifiziere man unter dem Mikroskop, wenn nötig nach dem Umkristallisieren aus Wasser.

Natrium Das alkoholische Filtrat wird auf dem Wasserbad eingedunstet, der Rückstand mäßig gegläht. Es hinterbleibt Chlornatrium und Platin. Das Kochsalz wird mit Wasser ausgelaugt und wie oben identifiziert.

Ammoniumnachweis. Das Ammonium wird in der ursprünglichen Substanz nachgewiesen, indem man durch Natronlauge oder Kalziumhydroxyd aus seinen Salzen Ammoniak frei macht, das mit Lackmuspapier oder Quecksilberpapier reagiert (S. 24).

Besteht eine Mischung nur aus den Salzen des Natriums, Kaliums und Ammoniums, so prüft man zuerst mit Neßlerschem Reagens (S. 24) auf Ammonsalze. Fällt die Probe positiv aus, so glüht man die Substanz, bis alles Ammonsalz verflüchtigt ist, und untersucht den Rückstand wie oben angegeben.

Die Prüfung auf Anionen.

Wenn die Substanz in Wasser löslich ist, so kann die wässrige Lösung direkt zur Untersuchung auf Säuren verwendet werden. Schwermetalle, die in der Lösung vorhanden sind, werden durch Fällung mit Soda entfernt, und das Filtrat wie bei den wasserunlöslichen Substanzen behandelt.

Wasserunlösliche Substanzen werden fein gepulvert in einer Porzellanschale fünf Minuten mit Sodalösung gekocht. Die Kationen gehen bei dieser Behandlung in Karbonate oder Hydroxyde über, die Anionen bleiben in Lösung. Man filtriert den Niederschlag ab und teilt das Filtrat in zwei Teile; den einen neutralisiert man mit Salpetersäure zur Prüfung auf Essigsäure, den anderen neutralisiert man mit Essigsäure und prüft darin auf alle anderen Säuren.

Tritt beim Kochen mit Sodalösung keine völlige Umsetzung ein, so muß mit Soda geschmolzen werden. Die Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt, und die wässrige Lösung wird ebenso behandelt, wie das Filtrat von der Sodaaukochung.

Anmerkung 1. Arsen, Antimon, Kupfer und Chrom als Chromat gehen häufig in den Sodauszug. Man ermittelt in einem Teil die Oxydationsstufe des Arsens und Antimons, den Rest des Sodauszuges behandelt man nach dem Ansäuern mit Schwefelwasserstoff. Die ausfallenden Sulfide werden abfiltriert; Chrom ist zu Chromisalz reduziert und kann durch Soda gefällt werden. Das Filtrat wird angesäuert und gekocht zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs.

Anmerkung 2. Phosphorsäure wird im Sodauszug nicht immer gefunden, da manche Phosphate von kochender Sodalösung nicht umgesetzt werden. Auf sie wird daher im Gang der Kationentrennung geprüft.

Eine so systematische Gruppentrennung wie bei den Kationen gibt es bei den Anionen nicht. Immerhin gibt es einige Reagentien, mit denen mehrere Säuren analoge Reaktionen geben. So hat **Bun sen** die Säuren eingeteilt nach ihrem Verhalten gegen Barium- und Silberionen. Auf Grund dieses Verhaltens kann man die Anwesenheit einzelner Säuregruppen nachweisen oder ausschließen. Der eigentliche Nachweis der einzelnen Säuren erfolgt dann mit speziellen Reaktionen, die früher angegeben sind, und auf die bei den einzelnen Gruppen nochmals hingewiesen ist. Welche von diesen Reaktionen die geeignetste ist für den Nachweis einer Säure, das heißt am wenigsten beeinflusst wird durch das Verhalten anderer gleichzeitig vorhandener Säuren, darüber lassen sich keine Regeln aufstellen, da diese Frage je nach der Kombination der anwesenden Säuren von Fall zu Fall entschieden werden muß.

Bei einigen Säuren stört die Gegenwart der Kationen den Nachweis nicht, so daß sie schon in der Vorprüfung leicht nachgewiesen werden können. Hierhin gehören: Kieselsäure, Fluorwasserstoffsäure, Cyanwasserstoffsäure, Ferricyanwasserstoffsäure und Ferrocyanwasserstoffsäure.

Stets wird in der ursprünglichen Substanz nachgewiesen die Kohlensäure, die mit Salzsäure in Freiheit gesetzt Kohlendioxyd gibt, das in Barytwasser eingeleitet wird. Man kann dabei, namentlich bei geringen Mengen, vorteilhaft folgenden kleinen Apparat verwenden.

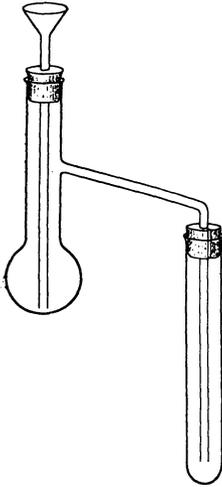


Fig. 16.
Kohlendioxydnachweis.

Ein Fraktionierkölbchen von 10 cem Inhalt wird mittels eines einfach durchbohrten Korks mit einem bis auf den Boden reichenden Trichterrohr versehen. An das nach unten gebogene Ableitungsrohr wird mit einem eingekerbten Kork ein Reagenzglas angesetzt, das das Barytwasser enthält (Fig. 16).

Die Substanz wird in das Kölbchen gebracht, mit Wasser übergossen, worauf man bei aufgesetztem Trichterrohr zum Sieden erhitzt zur Vertreibung der Luft, die ja auch Kohlendioxyd enthält. Nun wird Salzsäure durch das Trichterrohr zugegeben, dann das Barytwasser vorgelegt und das Kohlendioxyd durch gelindes Kochen übergetrieben. Mit derselben Versuchsanordnung kann auch Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden, wenn an Stelle von Barytwasser Bleiazetat vorgelegt wird. Auch Blausäure kann in dieser Weise überdestilliert und mit Alkalilauge aufgefangen werden.

Hinweise auf Gegenwart oder Abwesenheit einzelner Säuren werden auch bei der Untersuchung auf die Kationen erhalten. Die Arsensäure, die arsenige Säure, die Antimonsäure, die antimonige Säure, die Chromsäure, die Mangansäure und die Übermangansäure kommen hier in Betracht. Schließlich lassen sich aus den Löslichkeitsverhältnissen einer Substanz bei Gegenwart bestimmter Basen Schlüsse ziehen auf die in der Analyse möglichen Säuren. So kann eine Substanz, die Silber enthält und wasserlöslich und säurelöslich ist, keine Halogenwasserstoffsäuren enthalten. Eine bariumhaltige, wasserlösliche Substanz mit neutraler Reaktion kann keine Schwefelsäure, schweflige Säure, Phosphorsäure, Kohlensäure, Flußsäure, Kieselsäure enthalten.

Die Säuregruppen.

Gruppe I.

Fällung mit Silbernitrat, keine Fällung mit Bariumchlorid.

Die Fällung ist:

- a) unlöslich in Salpetersäure: unterchlorige Säure, Blausäure, Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Rhodanwasserstoffsäure, Ferrocyanwasserstoffsäure, Ferricyanwasserstoffsäure;
- b) löslich in Salpetersäure: Schwefelwasserstoffsäure.

Identitätsreaktionen.

Untergruppe a.

Unterchlorige Säure. Aus Manganosalzlösungen Braunsteinfällung. Entfärbung von Indigo in alkalischer Lösung (S. 134).

Blausäure. Berlinerblaureaktion, Rhodanreaktion (S. 148).

Salzsäure. Chromylchloridreaktion (S. 68).

Bromwasserstoffsäure. Freimachen mit Chlorwasser und mit Chloroform ausschütteln (S. 139).

Jodwasserstoffsäure. Analog Bromwasserstoffsäure (S. 141). Nachweis der drei Halogenwasserstoffsäuren nebeneinander siehe S. 142.

Rhodanwasserstoffsäure. Kupferrhodanürfällung, Eisenrhodanidfärbung (S. 149).

Ferrocyanwasserstoffsäure. Reaktion mit Ferrisalzen (S. 79).

Ferricyanwasserstoffsäure. Reaktion mit Ferrosalzen (S. 80).

Nachweis von Salzsäure, Blausäure und Rhodanwasserstoffsäure nebeneinander. Die Lösung oder der mit Salpetersäure genau neutralisierte Sodaauszug wird mit Kupfersulfatlösung im Überschuß versetzt und gekocht bis zum völligen Entweichen des Cyangases. Der Niederschlag, der Kupfercyanür und -rhodanür enthalten kann, wird abfiltriert. Das blaue Filtrat wird mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat versetzt. Niederschlag von Chlorsilber zeigt Chlorion an.

Der abfiltrierte Niederschlag muß bei Gegenwart von Rhodanionen mit Ferrisalz in salzsaurer Lösung Rotfärbung geben. Eine andere Probe muß beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure Blausäure entwickeln.

Untergruppe b.

Schwefelwasserstoffsäure. Reaktion mit Nitroprussidnatrium bei wasserlöslichen Sulfiden (S. 34). Austreiben mit verdünnter Schwefelsäure, Geruch und Bleiazetatreaktion (S. 33).

Gruppe II.

Fällung sowohl mit Silbernitrat als auch mit Chlorbarium.

Die Fällungen sind beide in verdünnter Salpetersäure löslich.

Die Fällung mit Silbernitrat ist:

- a) **gefärbt:** Phosphorsäure, arsenige Säure, Arsensäure, Chromsäure;
- b) **ungefärbt:** schweflige Säure, Thioschwefelsäure (fällt mit Bariumchlorid nur aus konzentrierter Lösung), Oxalsäure, Borsäure, Jodsäure, Bromsäure, Antimonsäure, antimonige Säure, Pyro- und Metaphosphorsäure.

Identitätsreaktionen.

Untergruppe a.

Phosphorsäure. Reaktionen mit Ammonmolybdat und Magnesiamixtur (S. 37).

Arsensäure. Macht aus saurer Jodkaliumlösung Jod frei. Magnesiamixturreaktion. Braunes Silbersalz (S. 116).

Arsenige Säure. Fällung mit Schwefelwasserstoff. Entfärbung von Jodlösung. Reaktion mit Kupfervitriol und Natronlauge. Probe nach Marsh, Gutzeit und Bettendorff. Gelbes Silbersalz (S. 114).

Chromsäure. Wasserstoffsuperoxydreaktion (S. 66).

Untergruppe b.

Schweflige Säure. Bariumchlorid gibt Bariumsulfid, das löslich ist in Salzsäure. Beim Kochen der salzsauren Lösung mit Salpetersäure fällt BaSO_4 aus. Mit verdünnter Schwefelsäure Entwicklung von Schwefeldioxyd ohne Schwefelabscheidung. Entfärbung von Jod- und von Permanganatlösung (S. 31).

Thioschwefelsäure. Weißes Silbersalz, das sich beim Kochen unter Zersetzung schwarz färbt. Schwefelabscheidung mit verdünnter Schwefelsäure. Reaktion mit Eisenchlorid (S. 36).

Oxalsäure. Zersetzung mit konzentrierter Schwefelsäure. Kalziumchlorid fällt Kalziumoxalat, löslich in Mineralsäure, unlöslich in Essigsäure. Wird Kalziumoxalat mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so entfärbt die trübe, heiße Flüssigkeit Permanganatlösung (S. 147).

Borsäure. Flammenfärbung am Platindraht und beim Erhitzen mit Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure (S. 41).

Jodsäure. Macht aus angesauerter Jodkaliumlösung Jod frei. Gibt nach dem Glühen die Reaktionen der Jodwasserstoffsäure (S. 141).

Bromsäure. Gibt nach dem Glühen die Reaktionen der Bromide (S. 139).

Antimonsäure. Macht aus angesauerter Jodkaliumlösung Jod frei. Schwefelwasserstofffällung, Beschlagreaktionen (S. 121).

Antimonige Säure. Reduktion von Silberlösung, Beschlagreaktionen, Schwefelwasserstofffällung (S. 121).

Pyrophosphorsäure. Geht beim Schmelzen mit Soda in Orthophosphorsäure über. Weißes Silbersalz. Koaguliert Eiweißlösung nicht (S. 38).

Metaphosphorsäure. Geht beim Schmelzen mit Soda in Orthophosphorsäure über. Weißes Silbersalz. Koaguliert Eiweißlösung (S. 38).

Gruppe III.

Keine Fällung mit Silbernitrat, weiße Fällung mit Chlorbarium.

Schwefelsäure, Flußsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure.

Identitätsreaktionen.

Schwefelsäure. Unlöslichkeit des Bariumsalzes. Heparprobe mit dem unlöslichen Niederschlag (S. 26).

Flußsäure. Bariumsalz löslich in Salpetersäure. Ätzprobe, Wassertropfenprobe (S. 143).

Kieselfluorwasserstoffsäure. Bariumsalz in verdünnten Säuren unlöslich. Der Niederschlag gibt keine Heparreaktion (S. 145).

Nachweis von Schwefelsäure, schwefliger Säure, Thioschwefelsäure und Schwefelwasserstoff nebeneinander. Der mit Essigsäure neutralisierte Sodaauszug wird mit Zinkazetat versetzt. Schwefelion fällt als Schwefelzink. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit verdünnter Salzsäure übergossen und etwas Kupfersulfatlösung zugesetzt. Fällung von Schwefelkupfer.

Das Filtrat des Zinkniederschlags wird mit Strontiumnitratlösung gefällt. Es fallen Sulfition und Sulfation. Prüfung mit Salzsäure auf Löslichkeit. In Lösung geht Sulfition. Identifiziert mit Jodlösung. Rückstand ist Bariumsulfat. Identifiziert mit Heparreaktion.

Das Filtrat des Strontiumniederschlags enthält das Thiosulfation. Zersetzung mit Salzsäure gibt Schwefelausscheidung.

Gruppe IV.

Weder Fällung mit Silbernitrat noch mit Chlorbarium.

Salpetersäure, salpetrige Säure, Chlorsäure, Überchlorsäure, Mangansäure, Übermangansäure.

Identitätsreaktionen.

Salpetersäure. Eisenvitriolreaktion (S. 12). Die Reaktion wird gestört durch Jodide, Bromide und komplexe Eisencyanverbindungen. Man fällt diese aus dem Sodaauszug in der Kälte mit basischem Bleiazetat heraus und filtriert ab. Aus dem Filtrat wird das Blei mit Schwefelsäure gefällt. Die bleifreie Lösung wird zur Reaktion verwendet. Fällung mit Nitron in essigsaurer Lösung (S. 13).

Salpetrige Säure. Analoge Reaktionen wie Salpetersäure. Macht ferner aus essigsaurer Jodkaliumlösung Jod frei. Entfärbt Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung. Zum Nachweis von Salpetersäure neben salpetriger Säure muß diese zerstört werden durch Kochen mit Chlorammonium oder Hydrazinsulfat (S. 19).

Chlorsäure. Feste Chlorate geben mit konzentrierter Schwefelsäure explodierendes Chlordioxyd. Fällung mit Silbernitrat nach Reduktion mit schwefliger Säure. Chlorentwicklung beim Kochen mit Salzsäure. Entfärbung von Indigo in salzsaurer Lösung (S. 134).

Überchlorsäure, Fällung mit Kaliumsalzen. (S. 136).

Mangansäure und Übermangansäure, vgl. S. 72.

Gruppe V.

Feuerbeständig, lösliche Alkalisalze bildend, aus denen die Säure entweder direkt oder nach dem Aufschließen mit Soda durch Salzsäure abgeschieden wird.

Kieselsäure.

Identitätsreaktionen.

Phosphorsalzperle. Mit Flußspat und Schwefelsäure entsteht Fluorsilizium. Wassertropfenprobe. (S. 146.)

Gang für den Nachweis der Anionen.

In neuerer Zeit ist von Abegg und Herz¹⁾ und später von Milobendski²⁾ ein Gang für den Nachweis der Anionen ausgearbeitet worden. Der letztere sei hier auszugsweise wiedergegeben.

Es wird ausgegangen von der wässrigen Lösung der Substanz oder dem neutralisierten Sodaauszug.

Vorprobe auf Borsäure mit der Flammenreaktion.

I. Nachweis von Phosphorsäure und Arsensäure. Eine Probe der Lösung wird mit Magnesiamixtur gefällt. Der Niederschlag wird in doppelt normaler Salzsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Gelbe Fällung deutet auf Arsensäure. In Lösung bleibt die Phosphorsäure, die durch Übersättigen mit Ammoniak wieder gefällt werden kann.

Das Filtrat des Magnesiamixturniederschlags enthält die arsenige Säure und phosphorige Säure. Sie können nach Oxydation mit Salpetersäure getrennt werden.

II. Eine Probe der Lösung wird mit gesättigter Silbersulfatlösung versetzt, bis nichts mehr fällt. Die Fällung wird abfiltriert und verworfen. **Filtrat A.**

Ein Teil des Filtrates A wird mit schwefliger Säure versetzt: Fällung von Chlorsilber, unlöslich in Salpetersäure, deutet auf Chlorsäure.

Der Rest des Filtrates A wird zur Beseitigung des Silbers mit Chlornatriumlösung gefällt und das Chlorsilber abfiltriert. **Filtrat B.**

Ein Teil des Filtrates B wird mit schwefelsaurer Permanganatlösung versetzt. Entfärbung des Permanganats deutet auf salpetrige Säure.

Ein anderer Teil des Filtrates B wird bei Abwesenheit von salpetriger Säure mit der Eisenvitriolreaktion oder durch Behandlung mit Zinkstaub und Natronlauge geprüft auf Salpetersäure. Bei Anwesenheit von salpetriger Säure muß diese erst zerstört werden.

III. Die Säurelösung wird mit doppelt normaler Strontiumnitratlösung versetzt und zwölf Stunden stehen gelassen. Der Niederschlag C wird von dem Filtrat D getrennt und ausgewaschen.

Ein Teil des Niederschlags C wird mit verdünnter Salpetersäure übergossen. Entwicklung von Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd.

¹⁾ Abegg und Herz, Zeitschrift für anorganische Chemie. 23, 236—239.

²⁾ Milobendski, Chemisches Zentralblatt. 1910. I. 763.

Ein anderer Teil des Niederschlags C wird mit Essigsäure übergossen und mit Jodlösung geprüft auf schweflige Säure.

Ein dritter Teil des Niederschlags C wird mit verdünnter Schwefelsäure gekocht zur Vertreibung von Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd. Dann wird mit Permanganatlösung geprüft auf Oxalsäure.

Ein vierter Teil des Niederschlags C wird mit Salzsäure übergossen. Der Rückstand wird abfiltriert und durch die Heparreaktion geprüft auf Schwefelsäure.

Der Rest des Niederschlags C wird durch Glasätzungsprobe oder Wassertropfenprobe geprüft auf Fluorwasserstoffsäure.

Eine Probe des Filtrates D wird mit Chlorwasser geprüft auf Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure.

Eine zweite Probe des Filtrates D wird mit Bleinitrat versetzt. Ein schwarzer Niederschlag von Bleisulfid deutet auf Schwefelwasserstoffsäure. Das Filtrat vom Bleisulfid wird mit Salpetersäure versetzt und mit Eisenchlorid geprüft auf Rhodanwasserstoffsäure.

IV. Der Rest des Filtrates D wird mit Zinknitrat gefällt. Der Niederschlag E wird von dem Filtrat F getrennt und ausgewaschen.

Der Niederschlag E wird mit Natronlauge im Überschuß behandelt. Ein Rückstand von Zinksulfid deutet auf Schwefelwasserstoffsäure.

Die Lösung wird nach dem Abfiltrieren mit Salpetersäure angesäuert. Durch den Geruch oder durch die Rhodanreaktion, wenn nötig nach dem Abdestillieren, wird geprüft auf Cyanwasserstoffsäure. Mit Ferrosalz und Ferrisalz prüft man einen anderen Teil der Lösung auf Ferricyanwasserstoffsäure und Ferrocyanwasserstoffsäure.

Das Filtrat F wird in zwei Teile geteilt. Fa und Fb.

Eine Probe von Fa wird mit Salpetersäure versetzt und erwärmt. Schwefelabscheidung deutet auf Thioschwefelsäure.

Eine andere Probe wird mit Salzsäure versetzt und mit Eisenchlorid geprüft auf Rhodanwasserstoffsäure.

Der Anteil Fb wird mit Silbernitrat versetzt. Der Niederschlag enthält die Silbersalze der Halogenwasserstoffsäuren.

Tabelle I.
Internationale Atomgewichte.

Ag	Silber	107,88	N	Stickstoff	14,01
Al	Aluminium	27,1	Na	Natrium	23,00
Ar	Argon	39,88	Nb	Niobium	93,5
As	Arsen	74,96	Nd	Neodymium	144,3
Au	Gold	197,2	Ne	Neon	20,2
B	Bor	11,0	Ni	Nickel	58,68
Ba	Barium	137,37	Nt	Niton	222,4
Be	Beryllium	9,1	O	Sauerstoff	16,000
Bi	Wismut	208,0	Os	Osmium	190,9
Br	Brom	79,92	P	Phosphor	31,04
C	Kohlenstoff	12,00	Pb	Blei	207,10
Ca	Kalzium	40,07	Pd	Palladium	106,7
Cd	Kadmium	112,40	Pr	Praseodym	140,6
Ce	Cerium	140,25	Pt	Platin	195,2
Cl	Chlor	35,46	Ra	Radium	226,4
Co	Kobalt	58,97	Rb	Rubidium	85,45
Cr	Chrom	52,0	Rh	Rhodium	102,9
Cs	Caesium	132,81	Ru	Ruthenium	101,7
Cu	Kupfer	63,57	S	Schwefel	32,07
Dy	Dysprosium	162,5	Sb	Antimon	120,2
Er	Erbium	167,7	Sc	Scandium	44,1
Eu	Europium	152,0	Se	Selen	79,2
F	Fluor	19,0	Si	Silicium	28,3
Fe	Eisen	55,84	Sm	Samarium	150,4
Ga	Gallium	69,9	Sn	Zinn	119,0
Gd	Gadolinium	157,3	Sr	Strontium	87,63
Ge	Germanium	72,5	Ta	Tantal	181,5
H	Wasserstoff	1,008	Tb	Terbium	159,2
He	Helium	3,99	Te	Tellur	127,5
Hg	Quecksilber	200,6	Th	Thor	232,4
In	Indium	114,8	Ti	Titan	48,1
Ir	Iridium	193,1	Tl	Thallium	204,0
J	Jod	126,92	Tu	Thulium	168,5
K	Kalium	39,10	U	Uran	238,5
Kr	Krypton	82,9	V	Vanadium	51,0
La	Lanthan	139,0	W	Wolfram	184,0
Li	Lithium	6,94	X	Xenon	130,2
Lu	Lutetium	174,0	Y	Yttrium	89,0
Mg	Magnesium	24,32	Yb	Ytterbium	172,0
Mn	Mangan	54,93	Zn	Zink	65,37
Mo	Molybdän	96,0	Zr	Zirkonium	90,6

Tabelle II.
Spezifische Gewichte der gebräuchlichsten Säuren und Laugen.

Prozent- gehalt	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	NaOH	KOH	NH ₃
5	1,024	1,027	1,033	1,058	1,040	0,979
10	1,049	1,056	1,069	1,115	1,082	0,960
15	1,074	1,086	1,105	1,170	1,127	0,943
20	1,100	1,119	1,143	1,225	1,176	0,926
25	1,126	1,151	1,182	1,278	1,228	0,910
30	1,152	1,184	1,224	1,332	1,286	0,898
35	1,178	1,218	1,264	1,384	1,346	
40	37,23 % : 1,190	1,251	1,307	1,437	1,411	
45		1,283	1,351	1,488	1,472	
50		1,316	1,399	1,540	1,538	
55		1,345	1,449	1,590	1,603	
60		1,373	1,503			
65		1,399	1,559			
70		1,421	1,617			
75		1,441	1,675			
80		1,460	1,732			
85		1,477	1,784			
90		1,491	1,819			
95		1,502	1,838			
100		1,522	1,838			

Sachregister.

- Alaun** 59.
Algarotpulver 120.
Aluminate 60.
Aluminium 59.
Aluminiumazetat, basisches 62.
Aluminiumsulfid 61.
Aluminothermie 70.
Amminsalze 25, 82.
Ammoniak 19.
Ammoniumhydroxyd 21.
Ammoniumsalze 23.
Ammoniumkarbonatgruppe 170.
Ammoniumsulfid 34.
Anionen 5.
Antichlor 133.
Antimon 120.
Antimonige Säure 120.
Antimonoxychlorid 120.
Antimonoxyd 120.
Antimonpentasulfid 122.
Antimonprobe nach Gutzeit 125.
Antimonprobe nach Marsh 124.
Antimonsäure 121.
Antimonspiegel 124.
Antimontrichlorid 124.
Antimontrisulfid 122.
Antimonyl 120.
Antimonylweinsäure 124.
Arsen 112.
Arsengruppe, Trennung 161.
Arsenige Säure, Reaktionen 113.
Arsenigsäureanhydrid 112.
Arsenpentasulfid 116.
Arsenpentoxyd 112.
Arsenprobe nach Bettendorff 117.
Arsenprobe nach Gutzeit 117.
Arsenprobe nach Marsh 118.
Arsensäure 112, 115.
Arsenspiegel 119.
Arsentrioxyd 112.
Arsentrisulfid 113.
Arsenwasserstoff 118.
Auflösung 153.
Aufschließung 153.
- Bariumchlorid**, Darstellung 48.
Bariumkarbonatmethode 169.
Bariumsalze, Reaktionen 49.
- Bariumsulfat 49.
Bariumspektrum 56.
Basen 8.
Basenwirkung, Abschwächung der 22.
Bauxit 60.
Berlinerblau 80, 149.
Beschlagschalproben 95, 151.
Bettendorffs Reaktion 117.
Bichromate 65.
Bismutyl 104.
Bismutylchlorid 104.
Bismutylchromat 105.
Blausäure 148.
Blausäurerückstand 81.
Blei 100.
Bleinitrat 101.
Bleisalze, Reaktionen 101.
Bleisulfat 102.
Bleiweiß 101.
Borax 40.
Boraxperlen 41.
Borsäure 40.
Braunstein 72, 74.
Brechstein 124.
Brom 137.
Bromate, Reaktionen 139.
Bromide, Reaktionen 139.
Bromwasserstoff 138.
- Chlor**, Darstellung 132.
Chlor, Nachweis neben Chlorwasserstoffsäure 133.
Chlorate, Reaktionen 134.
Chlorbarium, Darstellung 48.
Chlordioxyd 136.
Chlorkalk 134.
Chlornatrium 9.
Chloropentamminkobaltchlorid 82.
Chloropentamminkobaltnitrat 83.
Chloropentamminkobaltsulfat 83.
Chlorwasser, Reaktionen 133.
Chlorwasserstoff 1.
Chlorwasserstoff, Löslichkeit in Wasser 2.
Chlorwasserstoffsäure, Reaktionen 3.
Chromalaun 63.
Chromate 65.
Chromsalze 64.
Chromite 64.

- Chromoxyd 64.
 Chromrot 102.
 Chromsäureanhydrid 65.
 Chromschmelze 64.
 Chromylehlorid 68.
 Cyanwasserstoffsäure 148.
- Dekrepitationswasser** 9.
 Dialysator 76.
 Dialyse 76.
 Diamminsilbersulfat 130.
 Diaspor 60.
 Dicyandiamidin 89.
 Dimethylglyoxim 88.
 Diphenylamin 12.
 Dissoziation, elektrolytische 4.
 Dissoziationskonstante 22.
- Elektroaffinität** 7, 29.
 Elektrolyte 5.
 Eisenverbindungen 75.
 Essigester 147.
 Essigsäure 147.
- Fehlingsche Lösung** 96.
 Ferricyankalium 79.
 Ferricyanwasserstoffsäure 79.
 Ferrisalze, Reaktionen 76.
 Ferrocyankalium 79.
 Ferrocyanwasserstoffsäure 79.
 Ferrokalium, ferrocyanwasserstoffsäures 80.
 Ferrosalze, Reaktionen 75.
 Ferrosulfat, Darstellung 75.
 Flammenfärbungen 151.
 Fluor 143.
 Fluorwasserstoffsäure, Reaktionen 143.
- Geschwindigkeitskonstante** 8.
 Gips 47.
 Glasbeschläge 92.
 Gleichgewichtskonstante 22.
 Glühröhrchen 9.
 Glühröhrchen, Proben im 150.
 Goldschwefel 122.
 Grauspießglanzerz 120.
 Gutzeit, Antimonprobe 125.
 Gutzeit, Arsenprobe 117.
- Halogene, Nachweis nebeneinander** 142.
 Heparreaktion 26.
 Hydrargyllit 60.
 Hydrogel 61.
 Hydrolyse, hydrolytische Spaltung 37.
 Hydrosol 60.
 Hypochlorite, Reaktionen 133.
- Ionengleichungen** 6.
 Ionentheorie 4.
- Jod** 139.
 Jodidbeschlag 95.
 Jodide, Reaktionen 141.
 Jodjodkaliumlösung 140.
 Jodsäure 141.
 Jodwasserstoff 140.
- Kadmiums Salze, Reaktionen** 94.
Kakodylreaktion 147.
Kalium, Trennung von Natrium 174.
 Kalisalpeter 11, 13.
 Kaliumchlorat 134.
 Kaliumhydroxyd 43.
 Kaliumperchlorat 14, 135.
 Kaliumplatinchlorid 15.
 Kaliumpyroantimoniat 10, 122.
 Kaliumsalze, Reaktionen 14.
 Kalk, gebrannter 43.
 Kalk, gelöschter 43.
 Kalkmilch 43.
 Kalkwasser 43.
 Kalziumchlorid 43.
 Kalziumkarbonat 43.
 Kalziumkarbonat, saures 44.
 Kalziumoxalat 45.
 Kalziumphosphat 47.
 Kalziumsalze, Reaktionen 45.
 Kalziumspektrum 55.
 Karbonate 42.
 Katalysatoren 135.
 Kationen 5.
 Kieselfluorwasserstoffsäure 144.
 Kieselsäure 144, 145.
 Kobaltchlorür 81.
 Kobaltcyanverbindungen 84.
 Kobaltisalze 82.
 Kobaltkaliumnitrit 85.
 Kobaltnatriumnitrit 16.
 Kobaltsalze, Reaktionen 84.
 Kobaltsulfid 84.
 Kochsalz 9.
 Kohlendioxyd 42.
 Kohlendioxydnachweis, Apparat 176.
 Kohlenoxyd 148.
 Kolloide 60.
 Komplexverbindungen 16.
 Kupfergruppe, Trennung 162.
 Kupfersalze, Reaktionen 96.
 Kupfersulfat, Darstellung 30.
- Löslichkeitsprodukt** 50.
 Lösungen, gesättigte, ungesättigte, übersättigte 15.
 Lösungen, kolloidale 60.
 Lötrohrversuche 26, 151.
- Magnesiummischung** 37.
 Magnesium, elektrolytische Darstellung 56.
 Magnesium, Abscheidung mit Barytwasser 173.

- Magnesium, Abscheidung mit Quecksilberoxyd 174.
 Magnesiumammoniumarsenat 116.
 Magnesiumammoniumphosphat 58.
 Magnesiumsalze, Reaktionen 57.
 Manganate 72.
 Manganisalze 71.
 Manganmetall, Darstellung 69.
 Manganosalze, Reaktionen 70.
 Marmor 43.
 Marsh, Arsennachweis 119.
 Massenwirkungsgesetz 8, 23.
 Mennige 100.
 Merkurisalze, Reaktionen 108.
 Merkurosalze, Reaktionen 107.
 Metaarsenige Säure 112.
 Metaarsensäure 112.
 Metallbeschläge 95.
 Metantimonige Säure 121.
 Metantimonsäure 121.
 Metaphosphorsäure 38.
 Metazinnsäure 127.
 Molybdatreaktion auf Arsensäure 117.
 Molybdatreaktion auf Phosphorsäure 37.

Natrium, Trennung von Kalium 174.
 Natriumazetatmethode 169.
 Natriumbikarbonat 42.
 Natriumchlorid 9.
 Natriumhydroxyd 8.
 Natriumhypochlorit 132, 133.
 Natriumsalze, Reaktionen 10.
 Natriumstannat 105, 126, 127.
 Natriumstannit 105, 126.
 Natrium, weinsaures, saures 14.
 Natronlauge 8.
 NeBers Reagens 24, 110.
 Nickelammonsulfat, Darstellung 86.
 Nickelcyanverbindungen 88.
 Nickelsulfid 87.
 Nickelsalze, Reaktionen 87.
 Nitrate 12.
 Nitratnachweis neben Nitrit 19.
 Nitrite 18.
 Nitron 13.
 Nitroprussidnatrium 34.

Orthoarsenige Säure 112.
 Orthoarsensäure 112.
 Orthozinnsäure 127.
 Oxalsäure 147.
 Oxalsäure, Nachweis im Schwefelammonniederschlag 166.
 Oxydation 12.
 Oxydbeschlag 95.

Perlreaktionen 151.
 Permanganate 73.
 Phosphorsalz 38.
 Phosphorsalzperlen 39.
 Phosphorsäure, Reaktionen 37.
 Phosphorsäure, Abscheidung 165.
 Pinksalz 127.
 Platinchlorwasserstoffsäure 16.
 Plumbate 103.
 Plumbite 101.
 Polykieselsäuren 144.
 Polymetazinnsäure 128.
 Prussian 78.
 Pyroantimonige Säure 121.
 Pyroantimonsäure 121.
 Pyroarsenige Säure 112.
 Pyroarsensäure 112.
 Pyrophosphorsäure 38.

Quecksilber, Darstellung 106.
 Quecksilbercyanid 109.
 Quecksilbernachweis nach Jannasch 111.
 Quecksilbersalze, Reaktionen 107.

Reduktion 12.
 Rhodanreaktion 77, 149.
 Rhodanwasserstoffsäure 149.
 Rinmanns Grün 92.

Salpetersäure, Darstellung 10.
 Salpetersäure, Reaktionen 12.
 Salpetrige Säure 17.
 Salpetrigsäureanhydrid 18.
 Salze, neutrale 3.
 Salze, saure 3.
 Salzsäure siehe Chlorwasserstoffsäure.
 Salzsäuregruppe 159.
 Sauerstoff 134.
 Säuren, Basizität 3.
 Säuren, Stärke 6.
 Säuren, Definition 7.
 Säurewirkung, Abschwächung der 22.
 Scheeles Grün 115.
 Schlipps Salz 123.
 Schwefelammonium 34.
 Schwefelammoniumgruppe 164.
 Schwefeldioxyd 29.
 Schwefeleisen 33.
 Schwefelsäure 25.
 Schwefelwasserstoff 32.
 Schwefelwasserstoffgruppe 160.
 Schweflige Säure, Reaktionen 31.
 Schwerspat 48.
 Silber, Gewinnung aus Rückständen oder Münzen 129.
 Silberkomplexsalze 130.
 Silbernitrat 130.
 Silbersalze, Reaktionen 130.
 Silikate, Aufschliebung 155.
 Siliziumfluorid 143.
 Soda 42.
 Sodaauszug zur Säureprüfung 175.
 Spannungsreihe 29.
 Spektralanalyse 52.
 Spektralbrenner 53.
 Stannate 127.

Stanniammoniumchlorid 127.
Stannite 126.
Stanniverbindungen, Reaktionen 127.
Stannosalze, Reaktionen 126.
Stickoxyd, Darstellung 16.
Strontiumsalze, Reaktionen 47.
Strontiumspektrum 56.
Sulfantimonige Säure 122.
Sulfantimonsäure 122.
Sulfarsenige Säure 114.
Sulfarsensäure 114.
Sulfidbeschlagn 95.
Sulfide 34.
Sulfite 31.
Sulfostannate 127.
Sulfoxyarsenate 116.
Sulfozinnssäure 127.

Tetramminkuprisulfat 97.
Thénards Blau 63.
Thioschwefelsäure 35.
Trennungsgang für die Säuren 180.
Tricyan 78.
Tschugaeffs Reagens 88.
Turnbulls Blau 80.

Überchlorsäure 14, 136.
Überchromsäure 66.

Vorproben 150.

Wasserglas 145.
Wasserstoff, Darstellung 28.
Wasserstoffsuperoxydtrennung 166.
Weinsäure 14, 148.
Weinstein 14, 148.
Wismut 104.
Wismutnitrat 104.
Wismutnitrat, basisches 104.
Wismutsalze, Reaktionen 104.

Zink 89.
Zink, Nachweis neben den Elementen
der Schwefelammoniumgruppe 92.
Zinksalze, Reaktionen 90.
Zinksulfat, Darstellung 29.
Zinnchlorür 125.
Zinnober 106.

Verlag von Julius Springer in Berlin.

Höhere Mathematik für Studierende der Chemie und Physik und verwandter Wissensgebiete. Von **J. W. Mellor**. In freier Bearbeitung der zweiten englischen Ausgabe herausgegeben von **Dr. Alfred Wogrinz** und **Dr. Arthur Szarvassi**. Mit 109 Textfiguren. 1906.

Preis Mk. 8.—

Einführung in die Mathematik für Biologen und Chemiker. Von **Prof. Dr. Leonor Michaelis**, Privatdozent an der Universität Berlin. Mit 96 Textfiguren. 1912. Preis Mk. 7.—; in Leinwand gebunden Mk. 7.80.

Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen. Vierte, umgearbeitete und vermehrte Auflage unter Mitwirkung hervorragender Chemiker und Physiker und mit Unterstützung der Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften herausgegeben von **Dr. Richard Börnstein**, Professor der Physik an der Landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin, und **Dr. Walther A. Roth**, a. o. Professor der physikal. Chemie an der Universität zu Greifswald. Mit dem Bildnis H. Landolts. 1912.

In Moleskin gebunden Preis Mk. 56.—.

Naturkonstanten in alphabetischer Anordnung. Hilfsbuch für chemische und physikalische Rechnungen, mit Unterstützung des Internationalen Atomgewichtsausschusses herausgegeben von Professor **Dr. H. Erdmann**, Vorsteher, und Privatdozent **Dr. P. Köthner**, erstem Assistenten des Anorganisch-Chemischen Laboratoriums der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin. 1905. In Leinwand gebunden Preis Mk. 6.—.

Einführung in die Chemie. Ein Lehr- und Experimentierbuch von **Rudolf Ochs**. Mit 218 Textfiguren und einer Spektraltafel. 1911.

In Leinwand gebunden Preis Mk. 6.—.

Lehrbuch der analytischen Chemie. Von **Dr. H. Wöbling**, Dozent und etatsmäßiger Chemiker an der Kgl. Bergakademie zu Berlin. Mit 83 Textfiguren und einer Löslichkeitstabelle. 1911.

Preis Mk. 8.—; in Leinwand gebunden Mk. 9.—.

Grundriß der anorganischen Chemie. Von **F. Swarts**, Prof. an der Universität Gent. Autorisierte deutsche Ausgabe von **Dr. Walter Cronheim**, Privatdozent an der Kgl. Landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin. Mit 82 Textfiguren. 1911.

Preis Mk. 14.—, in Leinwand gebunden Mk. 15.—.

Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse. Von Professor **Dr. Alfred Stock**, Abteilungsvorsteher am Chemischen Institut der Universität Berlin, und Privatdozent **Dr. Arthur Stähler**, Assistent am Chemischen Institut der Universität Berlin. Mit 37 Textfiguren. 1909.

In Leinwand gebunden Preis Mk. 4.—.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Stereochemie. Von A. W. Stewart, D. Sc., Lecturer on Stereochemistry in University College, London, Carnegie Research Fellow; formerly 1851. Exhibition Research Scholar and Mackay Smith Scholar in the University of Glasgow. Deutsche Bearbeitung von Dr. Karl Löffler, Privatdozent an der Königlichen Universität zu Breslau. Mit 87 Textfiguren. 1908.
Preis Mk. 12.—; in Halbleder gebunden Mk. 14.50.

Spektroskopie. Von E. C. C. Baly, F. J. C., Lecturer on Spectroscopy and Assistant-Professor of Chemistry, University College, London. Autorisierte deutsche Übersetzung von Professor Dr. Richard Wachsmuth. Mit 158 Abbildungen. 1908.
Preis Mk. 12.—; in Halbleder gebunden Mk. 14.50.

Lehrbuch der theoretischen Chemie. Von Dr. Wilhelm Vaubel, Privatdozent an der Technischen Hochschule zu Darmstadt. Zwei Bände. Mit 222 Textfiguren und 2 lithographierten Tafeln. 1903.
Preis Mk. 32.—; in Leinwand gebunden Mk. 35.—.

Grundzüge der Elektrochemie auf experimenteller Basis. Von Dr. Robert Lüpke. Fünfte, neu bearbeitete Auflage von Professor Dr. E. Bose, Dozent für physikalische Chemie und Elektrochemie an der Technischen Hochschule in Danzig. Mit 80 Textfiguren und 24 Tabellen. 1907.
In Leinwand gebunden Preis Mk. 6.—.

Die Lötrohranalyse. Anleitung zu qualitativen chemischen Untersuchungen auf trockenem Wege. Von Dr. J. Landauer. Dritte verbesserte Auflage. Mit 30 Textfiguren. 1907.
In Leinwand gebunden Preis Mk. 6.—.

Quantitative Analyse durch Elektrolyse. Von Prof. Alexander Classen (Aachen). Unter Mitwirkung von H. Cloeren. Fünfte, neu bearbeitete Auflage. Mit 54 Textabbildungen und 2 Tafeln. 1908.
In Leinwand gebunden Preis Mk. 10.—.

Taschenbuch für die anorganisch-chemische Großindustrie. Herausgegeben von Prof. Dr. G. Lunge in Zürich und Dr. E. Berl in Tubize. Vierte, umgearbeitete Auflage des Taschenbuches für die Soda-Pottasche- und Ammoniakfabrikation. Mit 15 in den Text gedruckten Figuren. 1907.
In Kunstleder gebunden Preis Mk. 7.—.

Anleitung zur chemisch-technischen Analyse. Für den Gebrauch an Unterrichts-Laboratorien bearbeitet von Prof. F. Ulzer und Dr. A. Fraenkel. Mit Textfiguren. 1897.
In Leinwand gebunden Preis Mk. 5.—.

Die Praxis des Eisenhüttenchemikers. Anleitung zur chemischen Untersuchung des Eisens und der Eisenerze. Von Dr. Karl Krug, Dozent an der Königlichen Bergakademie zu Berlin. Mit 31 Textfiguren. 1912.
In Leinwand gebunden Preis Mk. 6.—.

Chemische Untersuchungsmethoden für Eisenhütten und deren Nebenbetriebe.

Eine Sammlung praktisch erprobter Arbeitsverfahren von Ing.-Chem. **Albert Vita**, Chefchemiker der Oberschlesischen Eisenbahnbedarf-A. G. Friedenshütte und Dr. phil. **Carl Mas-senez**, Assistent an der Königl. Technischen Hochschule in Breslau. Mit 26 Textfiguren. 1912. In Leinwand gebunden Preis Mk. 4.—.

Analytische Methoden für Thomasstahlhütten - Labora-torien.

Zum Gebrauche für Chemiker und Laboranten bearbeitet von **Albert Wencélius**, Chefchemiker der Werke in Neuves-Maisons der Hüttengesellschaft Châtillon, Commentry und Neuves-Maisons, ehemaliger Chefchemiker der Stahlwerke von Micheville und Differdingen. Autori-sierte deutsche Ausgabe von Ed. de Lorme, Chemiker. Mit 14 Text-figuren. 1903. In Leinwand gebunden Preis Mk. 2.40.

Der basische Herdofenprozeß.

Eine Studie von **Carl Dichmann**, Ingenieur-Chemiker. Mit 32 in den Text gedruckten Figuren. 1910. Preis Mk. 7.—; in Leinwand gebunden Mk. 8.—.

Pharmazeutisch-chemisches Praktikum.

Die Herstellung, Prü-fung und theoretische Ausarbeitung pharmazeutisch-chemischer Präparate. Ein Ratgeber für Apothekereleven von **Dr. D. Schenk**, Apotheker und Nahrungsmittelchemiker. Mit 51 in den Text gedruckten Abbildungen. 1912. In Leinwand gebunden Preis Mk. 5.—.

Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Ver-bindungen.

Von **Dr. Hans Meyer**, o. ö. Professor der Chemie an der Deutschen Technischen Hochschule zu Prag. Zweite, vermehrte und umgearbeitete Auflage. Mit 235 Textfiguren. 1909. Preis Mk. 28.—; in Halbleder gebunden Mk. 31.—.

Anleitung zur quantitativen Bestimmung der organischen Atomgruppen.

Zweite, vermehrte und umgearbeitete Auflage von **Dr. Hans Meyer**, (Prag). Mit Textfiguren. 1904. In Leinwand gebunden Preis Mk. 5.—.

Die physikalischen und chemischen Methoden der quanti-tativen Bestimmung organischer Verbindungen.

Von **Dr. Wilhelm Vaubel**. Mit 95 Textfiguren. Zwei Bände. 1902. Preis Mk. 24.—; in Leinwand gebunden Mk. 26.40.

Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Pro-teine.

1899—1906. Von **Emil Fischer**. 1906. Preis Mk. 16.—; in Leinwand gebunden Mk. 17.50.

Untersuchungen in der Puringruppe.

1882—1906. Von **Emil Fischer**. 1907. Preis Mk. 15.—; in Leinwand gebunden M. 16.50.

Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente.

1884 bis 1908. Von **Emil Fischer**. 1909. Preis Mk. 22.—; in Leinwand gebunden Mk. 24.—.

Verlag von Julius Springer in Berlin.

Organische Synthese und Biologie. Zweite, unveränderte Auflage von Emil Fischer, 1912. Preis Mk. 1.—.

Neuere Erfolge und Probleme der Chemie. Experimentalvortrag, gehalten in Anwesenheit S. M. des Kaisers aus Anlaß der Konstituierung der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften am 11. Januar 1911 im Kultusministerium zu Berlin von Emil Fischer, Professor an der Universität Berlin. 1911. Preis Mk. —.80.

Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege. Von Professor J. Formánek (Prag) unter Mitwirkung von Professor Dr. E. Grandmougin (Mühlhausen i. E.). Zweite, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage.

I. Teil. Mit 19 Textfiguren und 2 lithographischen Tafeln. 1911. Preis Mk. 12.—.

II. Teil. 1. Lieferung. Mit 3 Textfiguren und 6 lithographischen Tafeln. 1911. Preis Mk. 10.—.

2. Lieferung. Mit 7 lithographischen Tafeln. 1913.

Preis Mk. 14.—.

Die Entwicklung der Spektrochemie. Vortrag, gehalten vor der Royal-Institution zu London am 26. Mai 1904 von Julius Wilhelm Brühl. 1904. Preis Mk. 1.—.

Biologie des Menschen. Aus den wissenschaftlichen Ergebnissen der Medizin für weitere Kreise dargestellt. Bearbeitet von Dr. Leo Heß, Professor Dr. Heinrich Joseph, Dr. Albert Müller, Dr. Karl Rudinger, Dr. Paul Saxl, Dr. Max Schacherl. Herausgegeben von Dr. Paul Saxl und Dr. Karl Rudinger. Mit 62 Textfiguren. 1910. Preis Mk. 8.—; in Leinwand gebunden Mk. 9.40.

Chemiker-Kalender. Ein Hilfsbuch für Chemiker, Physiker, Mineralogen usw. Herausgegeben von Dr. Rud. Biedermann. In zwei Teilen. In Leinwand gebunden: Preis zusammen Mk. 4.40
In Leder gebunden: Preis zusammen Mk. 5.40.
Erscheint alljährlich.

Zeitschrift für den physikalischen und chemischen Unterricht. Begründet unter Mitwirkung von Dr. E. Mach und Dr. B. Schwalbe. In Verbindung mit A. Höfler (Wien), O. Ohmann und H. Hahn (Berlin) herausgegeben von Professor Dr. F. Poske. Erscheint alljährlich sechsmal.

Preis für den Jahrgang Mk. 12.—, für das Ausland zuzüglich Porto.

Die Naturwissenschaften. Wochenschrift für die Fortschritte der Naturwissenschaft, der Medizin und der Technik (gleichzeitig Fortsetzung der von W. Sklarek begründeten Naturwissenschaftlichen Rundschau). Herausgegeben von Dr. Arnold Berliner und Dr. Curt Thesing. Jährlich 52 Nummern im Umfang von je ca. 48 Spalten.

Preis vierteljährlich Mk. 6.—.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.