

SCHMIDT - GADAMER
ANLEITUNG ZUR
QUALITATIVEN ANALYSE

NEUNTE AUFLAGE



Ernst Schmidt

Anleitung zur

Qualitativen Analyse

Herausgegeben und bearbeitet

von

Dr. J. Gadamer

o. Professor der pharmazeutischen Chemie und Direktor des
pharmazeutisch-chemischen Instituts der Universität Marburg

Neunte, verbesserte Auflage



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

1922

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

Copyright 1922 by Springer-Verlag Berlin Heidelberg

Ursprünglich erschienen bei Julius Springer, Berlin 1922

ISBN 978-3-662-27873-4 ISBN 978-3-662-29375-1 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-662-29375-1

Additional material to this book can be downloaded from <http://extras.springer.com>

Vorwort zur neunten Auflage.

Im Einverständnis mit den Hinterbliebenen des am 5. Juli 1921 verstorbenen Geheimen Regierungsrats Professors Dr. Ernst Schmidt und auf Veranlassung des Herrn Verlegers habe ich die Fortführung der Ernst Schmidtschen Anleitung zur qualitativen Analyse übernommen. Der schnelle Absatz der letzten Auflage schien mir zu beweisen, daß die Form den Ansprüchen der Praxis entspreche. Ich habe daher geglaubt, sie auch in der neunten Auflage beibehalten zu sollen. Aus diesem Grunde habe ich die „Bruttogleichungen“ für die chemischen Reaktionen wie bisher aufgenommen, daneben aber die „Ionengleichungen“ in der zwar nicht immer den tatsächlichen Verhältnissen voll gerecht werdenden, den Bedürfnissen aber genügenden einfachsten Form gestellt. Haben die Bruttogleichungen in stöchiometrischer Hinsicht ihre Vorzüge, so vereinfachen die Ionengleichungen das Reaktionsbild so ungemein, daß ich auf sie nicht länger verzichten zu dürfen glaubte.

Der analytische Gang für die Kationen hat eine Umarbeitung im Schwefelammoniumniederschlag erfahren. Die bisher bevorzugte Alkoholmethode zur Entfernung der Phosphorsäure hat den Nachteil der hohen Kosten und daß sich Chrom leicht der Auffindung entzieht. Auch macht der Nachweis des Mangans bei Gegenwart von Oxalsäure Schwierigkeiten. Ein allen Bedürfnissen entsprechender und zugleich einfacher Gang ist nicht bekannt. Aus diesen Gründen habe ich mehrere aufgenommen und Richtlinien gegeben, wenn die eine und wenn eine andere Methode zu bevorzugen ist. Ich hoffe, durch diese Veränderungen die Brauchbarkeit des Leitfadens erhöht zu haben und ihm neue Freunde zu gewinnen.

Herrn Professor Dr. W. Herz-Breslau bin ich für die Umarbeitung der Einleitung zu bestem Danke verpflichtet. Ebenso danke ich Herrn Dr. F. v. Bruchhausen für seine wertvolle Unterstützung bei der Bearbeitung und Korrektur.

Marburg, im März 1922.

J. Gadamer.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung:		Seite
1. Aufgabe der Analyse		1
2. Ionenlehre		2
3. Gesetz der chemischen Massenwirkung		7
4. Kolloidale Lösungen		10
Reaktionen:		
a) Reaktionen der wichtigeren Basen.		
A. Gruppe der Alkalimetalle.		
1. Kalium		12
2. Natrium		13
3. Lithium		13
4. Ammonium		14
B. Gruppe der Erdalkalimetalle.		
1. Calcium		15
2. Strontium		16
3. Barium		16
C. Magnesium		
D. Metalle der Schwefelammoniumgruppe.		
1. Aluminium		19
2. Chromverbindungen		20
3. Kobalt		21
4. Nickel		23
5. Eisen.		
a) Ferroverbindungen		25
β) Ferriverbindungen		26
6. Zink		27
7. Mangan		28
E. Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe.		
1. Quecksilber.		
a) Mercurverbindungen		30
β) Mercurverbindungen		31
2. Silber		32
3. Kupfer		33
4. Blei		35
5. Wismut		36
6. Cadmium		37
7. Arsen		38
8. Antimon		38
9. Zinn		
a) Stannoverbindungen		40
β) Stannverbindungen		41
10. Platin		41
11. Gold		42

β) Reaktionen der wichtigeren Säuren.	Seite
1. Schwefelsäure, Sulfate	43
2. Unterschweiflige Säure, Thiosulfate	43
3. Schweflige Säure, Sulfite	44
4. Überschwefelsäure, Persulfate	45
5. Schwefelwasserstoff, Sulfide	45
6. Salpetersäure, Nitrate	46
7. Salpetrige Säure, Nitrite	47
8. Phosphorsäure, Phosphate	47
Pyro- und Meta-Phosphorsäure	47
Phosphorige- und Unterphosphorige Säure	48
9. Arsenige Säure, Arsenite	49
10. Arsensäure, Arsenate	51
11. Borsäure, Borate	52
12. Kohlensäure, Karbonate	53
13. Kieselsäure, Silikate	53
14. Chlorwasserstoff, Chloride	54
15. Unterchlorige Säure, Hypochlorite	54
16. Chlorsäure, Chlorate	55
17. Überchlorsäure, Perchlorate	55
18. Bromwasserstoff, Bromide	56
19. Bromsäure, Bromate	56
20. Jodwasserstoff, Jodide	57
21. Jodsäure, Jodate	58
22. Fluorwasserstoff, Fluoride	58
23. Cyanwasserstoff, Cyanide	59
24. Ferrocyanwasserstoff, Ferröcyanide	60
25. Ferricyanwasserstoff, Ferricyanide	60
26. Rhodanwasserstoff, Rhodanide	61
27. Chromsäure, Chromate	61
28. Ameisensäure, Formiate	62
29. Essigsäure, Acetate	63
30. Oxalsäure, Oxalate	63
31. Weinsäure, Tartrate	64
Vorprüfung	67
1. Prüfung im Glühröhrchen	67
2. Prüfung auf der Kohle (Kohlesodastäbchen)	68
3. Prüfung in der Phosphorsalzperle	70
4. Färbung der Flamme	72
5. Verhalten beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure	72
6. Prüfung auf Fluor	73
7. Prüfung auf Kieselsäure	74
8. Prüfung auf Cyanverbindungen	74

Eigentliche Analyse:

I. Auflösung oder Aufschließung der Substanz	77
1. Oxyde, Salze usw.	77
2. Metalle, Legierungen, Schwefelmetalle, Kiese, Blenden	79
3. Fluormetalle	79
4. Cyanide, Rhodanide	79
5. Ferro- und Ferricyanide	80
6. Silikate	80
7. Chromoxyd, Chromeisenstein, Eisenoxyd, Aluminiumoxyd	82

	Seite
8. Die natürlichen Sulfate	83
9. Zinnoxid, Antimonoxide	83
II. Untersuchung der nach I erhaltenen Lösungen	84
Übersicht des Verhaltens der Basen gegen die Gruppenreagenzien	85
Gruppe A. Salzsäureniederschlag	87
Gruppe B a. Schwefelwasserstoffniederschlag . Tab. I	
Gruppe B b. in Schwefelammonium löslicher Teil	Tab. II
Gruppe C. Schwefelammoniumniederschlag	Tab. III
Gruppe C. Bei Anwesenheit von Phosphaten und Oxalaten	Tab. IV u. V
Gruppe D. Ammonkarbonatniederschlag	Tab. VI
Gruppe E.	Tab. VI
III. Untersuchung des in Säuren Unlöslichen	Tab. VII
IV. Untersuchung der Säuren	89
Vorprüfung auf Säuren	89
Einzelprüfung auf Säuren	89
Gruppeneinteilung der Säuren	88
Ermittlung der im Untersuchungsobjekte vorliegenden Verbindungsformen	96
Anhang:	
I. Reaktionen einiger seltener Elemente	98
1. Vanadin	98
2. Titan	98
3. Zirkonium	99
4. Thorium	99
5. Cäsium und Rubidium	100
6. Thallium	100
7. Beryllium	100
8. Cer	101
9. Molybdän	102
10. Wolfram	102
11. Uran	103
12. Palladium	103
13. Selen	103
14. Tellur	104
II. Reaktionen einiger organischer Säuren	104
1. Bernsteinsäure, Succinate	104
2. Milchsäure, Laktate	105
3. Äpfelsäure, Malate	105
4. Zitronensäure, Citrate	105
5. Benzoesäure, Benzoate	106
6. Salicylsäure, Salicylate	106
Nachweis von Oxalsäure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Zitronensäure nebeneinander	107
III. Grundzüge der Analyse von Substanzen, Mineralien usw.	108
Gruppe A	108
Gruppe B	109
Gruppe C	111
Gruppe D und E.	112
Unlöslicher Rückstand	112
Sachverzeichnis	113

Einleitung.

1. Aufgabe der Analyse.

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

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

Die Fragestellung der chemischen Analyse ist eine doppelte. Handelt es sich nur um die Aufzählung der Einzelbestandteile,

so ist die Aufgabe rein qualitativ (qualitative Analyse); soll aber auch die Menge der Einzelbestandteile angegeben werden, so kommen wir zur quantitativen Analyse.

2. Ionenlehre.

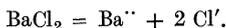
Die bei der Analyse auf unserem Wege hauptsächlich in Betracht kommenden Verbindungen, die Salze, Säuren und Basen, verhalten sich in Lösung (besonders in wässriger) derart, als wenn sie aus verschiedenen, voneinander wesentlich unabhängigen Teilen bestünden. So geben z. B. alle Zinksalzlösungen, gleichgültig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

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

Trotz des Vorhandenseins der elektrisch geladenen Ionen verhalten sich alle Elektrolytlösungen nach außen elektrisch indifferent, was nur möglich ist, wenn sich in jeder Lösung gleich viel positive und negative Ladungen befinden (Elektroneutralität). In einer Kochsalzlösung, wo die Kochsalzmolekeln in Natrium- und Chlorionen zerfallen:



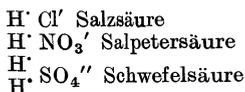
trägt demnach das Natriumion genau so viel positive Elektrizität als das Chlorion negative. Die negative Ladung des Chlorions ist experimentell bestimmbar und heißt ein Elektron. In einer Lösung von Bariumchlorid liegen aber die Bedingungen insofern anders, als bei der elektrolytischen Dissoziation aus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



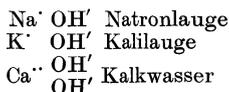
Daß die kleinste chemisch reagierende Menge Barium in ihrer Fähigkeit Chloratome zu binden die doppelte Wirkung ausübt wie die kleinste chemisch reagierende Menge Natrium, ist aus der Valenzlehre seit langem bekannt, wo das Natrium als einwertiges und das Baryum als zweiwertiges Element charakterisiert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

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

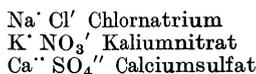
Nach der Dissoziationstheorie ergeben sich für die Basen, Säuren und Salze folgende einfache Definitionen. Werden die Formeln einiger Säuren in ihren Ionen untereinander geschrieben:



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



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

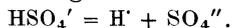


Salze sind demnach ionenbildende Verbindungen, die aber weder Wasserstoff- noch Hydroxylionen liefern. Diese Darlegung von den Säuren und Basen erklärt auch sofort, was man unter starken Säuren und Basen zu verstehen hat. Stark sind Säuren (oder Basen), welche in der Volumeneinheit viel Wasserstoff-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

Nach der Zahl der Wasserstoffionen, welche eine Säure je Molekel zu bilden vermag, wird ihre Basizität berechnet. Die Chlorwasserstoffsäure HCl ist einbasisch, weil sie ihrer Formel gemäß nicht mehr als ein Wasserstoffion je Molekel abspalten kann; aus demselben Grunde ist die Schwefelsäure H_2SO_4 zweibasisch und die Phosphorsäure H_3PO_4 dreibasisch. Die Dissoziation einer mehrbasischen Säure erfolgt stufenweise, so daß z. B. bei der Schwefelsäure zuerst die Spaltung verläuft

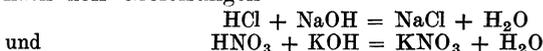


und bei weiterer Verdünnung dann

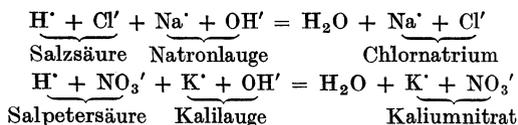


In entsprechender Art werden die Basen nach der Zahl der je Molekel abdissoziierbaren Hydroxylionen als ein-, zwei- und mehrsäurig bezeichnet.

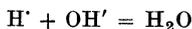
Werden wäßrige Lösungen starker Säuren und Basen in äquivalenten Mengen zusammengebracht, so heben sie ihre Wirkungen gegenseitig auf und bilden eine neutrale Lösung (Neutralisation). Wie alle chemischen Reaktionen ist auch der Neutralisationsvorgang mit einer Wärmetönung verbunden, und zwar liefern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



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



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



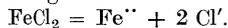
ganz unabhängig von den anderen Ionen in der Lösung, und es ist selbstverständlich, daß die gleiche Reaktion auch immer die gleiche Wärmetönung ergibt.

In den Lösungen der Elektrolyte sind die Ionen die reaktionsfähigen Bestandteile. Daher reagieren z. B. alle Chloride in bezug auf ihren Chlorgehalt gleichartig, ergeben also sämtlich die bekannte Fällung mit Silbernitratlösung. Dagegen liefert das Chlor im Chloroform diese Reaktion nicht, denn Chloroform ist kein Elektrolyt, sondern eine indifferente organische Verbindung, in der keine Chlorionen sind. Ebenso wenig tritt in einer Lösung von chlorsaurem Kalium KClO_3 die Silberreaktion der Chlorionen auf. Läßt man nämlich durch diese Lösung den elektrischen Strom gehen, so kann man feststellen, daß an die nega-

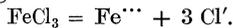
tive Elektrode Kaliumionen wandern, während gleichzeitig zur positiven Elektrode sich das Chlor und der Sauerstoff zusammen als negative ClO_3^- -Ionen bewegen. Da keine Chlorionen zugegen sind, darf auch die für sie charakteristische Reaktion nicht erscheinen.

Es ist also stets nötig, die Art der Ionen zu kennen, welche in einer Lösung vorkommen, und die genaue Kenntnis hiervon gibt die Erklärung für die anomalen Reaktionen, wo in bestimmten Verbindungen eines Elementes die für dieses typischen Reaktionen ausbleiben. Das gelbe und das rote Blutlaugensalz (Ferro- und Ferricyankalium) enthalten Eisen, lassen dasselbe aber durch keinen der üblichen Eisennachweise erkennen. Der Grund ist wieder beim Stromdurchgange aufzufinden, indem sich zeigt, daß das Eisen mit dem Cyan zusammen neue selbständige Ionen gebildet hat. Trotz des Eisengehaltes sind keine Eisenionen zugegen, sondern Eisencyanionen, und die neuen Ionen haben natürlich auch ein besonderes analytisches Verhalten. Man nennt solche Ionen aus mehreren Bestandteilen, die entweder sämtlich einzeln Ionen bilden können oder ein Ion und ein Neutralteil sind, komplexe Ionen.

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



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



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

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



Man könnte hiergegen einwenden, daß danach das Wasser gleichzeitig Säure und Base sein müßte, während es bekanntlich doch auf die gewöhnlichen Erkennungsmittel dieser Stoffe wie Lackmus-

papier neutral reagiert. Dabei wäre aber übersehen, daß stets gleiche Anzahlen von H'- und OH'-Ionen entstehen, die sich in ihrer äußeren Wirkung natürlich aufheben.

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

3. Gesetz der chemischen Massenwirkung.

Wenn Stoffe miteinander reagieren, so verläuft die Reaktion niemals vollständig, sondern es bleibt stets eine bestimmte, wenn auch häufig sehr kleine Menge der Ausgangsmaterialien übrig. Das rührt daher, daß nicht nur die anfänglich zusammengebrachten Stoffe ein Reaktionsbestreben haben, sondern ebenso die gebil deten Produkte, und die Reaktion bleibt bei dem Punkte stehen, wo diese beiden entgegengesetzten Tendenzen einander gerade gleich sind (Chemisches Gleichgewicht). Jede Reaktion kann also nach beiden Richtungen der Umsetzungsgleichung verlaufen, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist, und um diese „Umkehrbarkeit oder Reversibilität“ der Vorgänge auszudrücken, ersetzt man die Gleichheitszeichen der gewöhnlichen Reaktionsgleichungen durch zwei entgegengesetzte (auch halbe) Pfeilstriche, z. B.:



Die Größe der Reaktionstendenz jedes Stoffes entspricht (ist pro portional) seiner Konzentration (Gesetz der chemischen Massenwirkung), und wenn daher zwei Stoffe A und A_1 unter Bildung des Stoffes R miteinander reagieren, so muß (wenn die

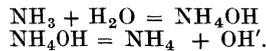
Konzentration mit den entsprechenden kleinen Buchstaben bezeichnet werden) die Beziehung gelten

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

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

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

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



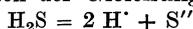
Zwischen den Ionen des Ammoniumhydroxyds und den undissoziierten Molekeln besteht ein chemisches Gleichgewicht, das — wenn wir die Konzentrationen durch in eckige Klammern eingeschlossene chemische Symbole bezeichnen — lautet:

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

Die im Gleichgewicht vorhandene OH' -Ionenmenge ist groß genug, um das Magnesium zu fällen. Befindet sich nun gleichzeitig ein Ammoniumsalz in der Lösung, das seinerseits auch NH_4' -Ionen liefert, so wird die Konzentration der NH_4' -Ionen vermehrt. Wird aber in der eben geschriebenen Gleichgewichtsgleichung die NH_4' -Ionenmenge größer, so muß zur Aufrechterhaltung der Gleichung die OH' -Ionenkonzentration geringer werden. Durch die Gegenwart des Ammoniumsalzes sinkt also die Menge der Hydroxylionen, welche die Fällung des Magnesiums bewirken, und bei einer genügenden Ammoniumsalzmenge wird diese Verminderung so stark, daß die übrigbleibenden Hydroxylionen zur Reaktion nicht mehr ausreichen. Allgemein läßt sich sagen, daß schwache Basen, wie das Ammoniak, bei Anwesenheit eines Salzes mit gleichem Kation schwächer basisch wirken als in

rein wäßriger Lösung, und aus dem gleichen Grunde zeigen schwache Säuren, wie Essigsäure, in geringerem Maße saure Eigenschaften, wenn ihre Lösung ein Salz mit gleichem Anion enthält.

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



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

Der Rückgang der Dissoziation bei Gegenwart eines gleichionigen Stoffes erklärt es, daß die Löslichkeit eines Elektrolyten in Wasser größer ist als in der wäßrigen Lösung eines gleichionigen Partners. Die Löslichkeit eines Elektrolyten setzt sich zusammen aus der Menge der Ionen und der undissoziierten Molekeln, und da die Anwesenheit eines gleichen Ions eine Verminderung der Ionen des zu lösenden Elektrolyten hervorruft, ist notwendigerweise eine Herabsetzung der gesamten Löslichkeit die entsprechende Folge. Daher kommt es, daß Kochsalz aus einer gesättigten Lösung durch starke Salzsäure gefällt wird oder daß Harnsäure in Salzsäure weniger löslich ist als in reinem Wasser. — Es gibt allerdings auch Beispiele, wo die Löslichkeit eines Elektrolyten durch gleiche Ionen vermehrt wird; so löst sich das in Wasser kaum lösliche AgCN bei Zugabe von Cyankalium auf. In allen diesen Fällen handelt es sich aber darum, daß chemische Umsetzungen verlaufen, die ganz neue Verbindungen ergeben. Z. B. bildet das eben erwähnte AgCN mit den Cyanionen des Cyankaliums das lösliche komplexe Ion $[\text{Ag}(\text{CN})_2]'$.

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

Menge der undissoziierten Molekeln mit r bezeichnet werden, die Beziehung

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

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

$$a \cdot b = L$$

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

4. Kolloidale Lösungen.

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

Die kolloidalen Lösungen unterscheiden sich in vielfacher Beziehung von den normalen. Molekelgewichtsbestimmungen lehren, daß die in kolloidaler Lösung befindlichen Stoffe nicht bis zu einzelnen Molekeln oder Ionen aufgespalten sind, sondern häufig recht große Molekelkomplexe bilden. Manchmal handelt es sich auch um ganz feine Suspensionen, die wegen der Kleinheit ihrer Teilchen sich gar nicht oder nur sehr langsam absetzen.

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

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

Die in Lösung befindlichen Kolloidpartikeln sind gegen das Lösungsmittel elektrisch geladen, und zwar die meisten Metallhydroxyde positiv, die übrigen negativ. Kolloide von entgegengesetzter Ladung können sich unter geeigneten Bedingungen

ausfällen, wobei eine Vereinigung beider zu einer Adsorptions-
verbindung erfolgt. Auch Ionen können entgegengesetzt ge-
ladene Kolloide zur Abscheidung bringen (Beispiele: Salze fallen
aus Zinnsalzen α -Zinnsäure; durch Schwefelwasserstoff entsteht
zwar beim Einleiten in eine wäßrige Auflösung von Arsenik As_2S_3 ,
das aber kolloidal gelöst bleibt und sich erst beim Zusatz von
Salzsäure niederschlägt). Von dieser Fähigkeit der Elektrolyte
macht man Gebrauch, um das „durchs Filter laufen“ zu ver-
hindern, indem man das Auswaschen der Niederschläge nicht
mit Wasser, sondern mit einer geeigneten Elektrolytlösung vor-
nimmt.

Erste Abteilung.

Reaktionen.

α) Reaktionen der wichtigeren Basen.

(Reaktionen der Kationenbildner.)

A. Gruppe der Alkalimetalle.

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

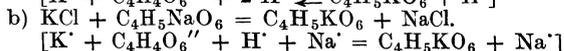
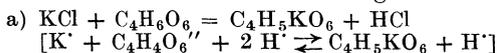
Die Alkalimetalle bilden in den wäßrigen Lösungen ihrer Verbindungen positive, einwertige, farblose Ionen: K', Na', Li' usw. Die Lösungen ihrer Hydroxyde zeigen eine sehr weitgehende elektrolitische Dissoziation und wirken daher, infolge der großen Konzentration der OH'-Ionen, als sehr starke Basen (s.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

1. Kaliumverbindungen.

a) *Platinchloridchlorwasserstoffsäure* (Platinchlorid) erzeugt in nicht zu verdünnten, neutralen oder sauren Lösungen, entweder sofort, oder nach einiger Zeit einen gelben, körnig-kristallinen Niederschlag von *Kaliumchloroplatinat*: K_2PtCl_6 . Verdünnte Lösungen sind zur Abscheidung dieses Niederschlags, nach Zusatz von Platinchlorid und etwas Salzsäure, zunächst auf ein kleines Volum einzudampfen und dann nötigenfalls noch mit etwas Alkohol, worin das Chloroplatinat unlöslich ist, zu versetzen; alkalische Lösungen sind zuvor mit Salzsäure anzusäuern:



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

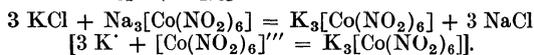


c) *Kieselfluorwasserstoffsäure* fällt, besonders nach Zusatz von Salzsäure, allmählich durchscheinendes, dem Anschein nach amorphes Kaliumsilicofluorid: K_2SiF_6 .

d) *Überchlorsäure* scheidet weißes, kristallinisches *Kaliumperchlorat*: $KClO_4$, ab.

e) *Pikrinsäure* erzeugt gelbes, kristallinisches *Kaliumpikrat*: $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OK$.

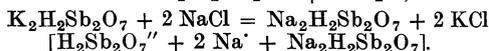
f) *Natriumhexanitritokobaltiat*¹⁾ erzeugt selbst in verdünnten Lösungen einen gelben, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag von *Kaliumhexanitritokobaltiat*: $K_3[Co(NO_2)_6]$.



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

2. Natriumverbindungen.

a) *Kaliumpyroantimoniat* scheidet aus nicht zu verdünnten, neutralen oder schwach alkalischen Lösungen sofort oder nach einiger Zeit einen körnig-kristallinischen Niederschlag von *Natriumpyroantimoniat*: $Na_2H_2Sb_2O_7 + 6 H_2O$, ab.



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

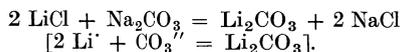
c) Die nicht leuchtende Bunsenflamme wird durch Natriumsalze intensiv gelb gefärbt. Durch ein Kobaltglas oder ein Indigoprisma betrachtet, verschwindet die Färbung.

3. Lithiumverbindungen.

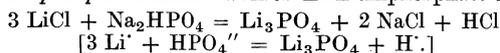
a) *Platinchloridchlorwasserstoffsäure* und *Weinsäurelösung* verursachen in den Lösungen der Lithiumsalze keine Fällung.

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

¹⁾ Man löst 5,0 Kobaltnitrat ($Co[NO_3]_2 + 6 H_2O$) in 75 ccm Wasser; ferner 5,0 Natriumnitrat in 25 ccm Wasser, gießt beide Lösungen zusammen und fügt tropfenweise 1,5 ccm Eisessig hinzu. Zur Abscheidung evtl. vorhandener Kalium- und Ammoniumsalze läßt man verschlossen eine halbe Stunde stehen und filtriert. Die Lösung ist nicht sehr haltbar und muß öfter erneuert werden. Eine sehr zweckmäßige Form ist das feste Natriumhexanitritokobaltiat (Biilmann, Zeitschr. f. analyt. Chemie 39, 284 [1900]).



b) *Natriumphosphat* scheidet weißes Lithiumphosphat: Li_3PO_4 , aus.



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

4. Ammoniumverbindungen.

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

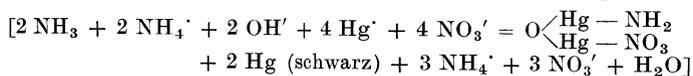
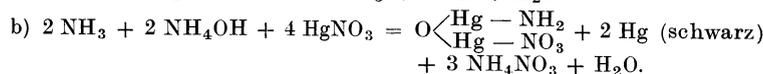


in dem die linke Seite bei weitem überwiegt (s. S. 8).

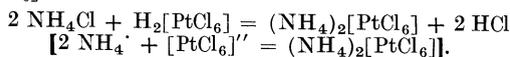
Die basische Wirkung der wäßrigen Ammoniaklösung ist daher gering, weil nur eine schwache OH' -Konzentration vorliegt.

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

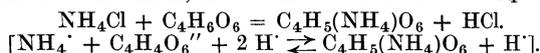
b) Beim Erwärmen mit *Natronlauge*^{a)} entwickelt sich *Ammoniakgas*: NH_3 , kenntlich am Geruch, an der Blaufärbung eines befeuchteten roten Lackmuspapiers, an der Schwarzfärbung eines mit wäßriger Mercuronitratlösung^{b)} befeuchteten Papierstreifens, sowie an den weißen Nebeln, welche sich von einem über die Mischung gehaltenen, mit Salzsäure^{c)} befeuchteten Glasstabe entwickeln.



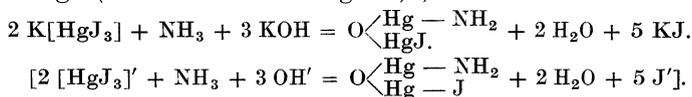
c) *Platinchloridchlorwasserstoffsäure* erzeugt unter den gleichen Bedingungen wie bei den Kaliumverbindungen einen gelben, kristallinischen Niederschlag von *Ammoniumchloroplatinat*: $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$.



d) *Weinsäure* verursacht unter den gleichen Bedingungen wie bei den Kaliumverbindungen allmählich eine Abscheidung von weißem, kristallinischem, *saurem Ammoniumtartrat*: $C_4H_5(NH_4)O_6$.



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



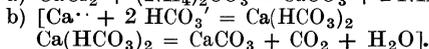
B. Gruppe der Erdalkalimetalle.

(Ca. Sr. Ba.)

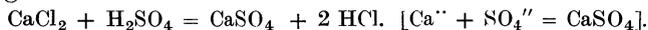
Die Erdalkalimetalle bilden in den wäßrigen Lösungen ihrer Verbindungen positive, zweiwertige, farblose Ionen: Ca'' , Sr'' , Ba'' . Die Neigung, in Ionenform in Lösung zu gehen, ist bei den Erdalkalimetallen geringer als bei den Alkalimetallen. Die Hydroxyde derselben sind weniger löslich als die der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

1. Calciumverbindungen.

a) *Ammoniumkarbonat* erzeugt eine voluminöse, amorphe Fällung^{a)}, die erst beim Erwärmen auf 70° vollständig wird^{b)}. Hierbei wird der Niederschlag kristallinisch. Kalium- und Natriumkarbonat geben den gleichen Niederschlag von Calciumkarbonat: $CaCO_3$.



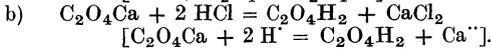
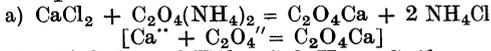
b) *Verdünnte Schwefelsäure* (1 : 5) und *lösliche Sulfate* fallen nur in konzentrierteren Calciumsalzlösungen weißes, kristallinisches *Calciumsulfat*: $CaSO_4 + 2 H_2O$; verdünnte Lösungen werden erst nach längerer Zeit oder gar nicht gefällt. Im letzteren Falle findet jedoch auf Zusatz von Alkohol allmählich eine Fällung statt.



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

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

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



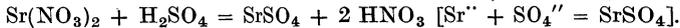
e) *Kaliumdichromat*, *Kaliumchromat* und *Kieselfluorwasserstoffsäure* fällen Calciumsalze *nicht*.

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

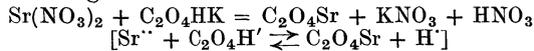
2. Strontiumverbindungen.

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

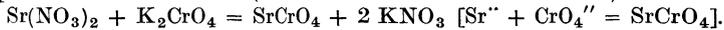
b) *Verdünnte Schwefelsäure* (1 : 5) und *lösliche Sulfate*, auch Calciumsulfat, nicht aber Strontiumsulfatlösung, scheiden allmählich weißes kristallinisches *Strontiumsulfat*: $SrSO_4$, ab.



c) *Saures Kaliumoxalat* fällt allmählich weißes *Strontiumoxalat*: $C_2O_4Sr + H_2O$, das in Essigsäure und Oxalsäure schwer löslich ist; auf Zusatz von Ammoniak findet eine Vermehrung des Niederschlages statt.



d) *Kaliumchromat* scheidet in neutraler Lösung allmählich gelbes *Strontiumchromat*: $SrCrO_4$, ab, das in Essigsäure und Salpetersäure löslich ist (Unterschied vom Calcium).



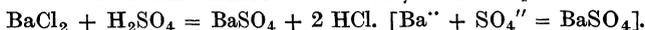
e) *Kaliumdichromat* und *Kieselfluorwasserstoffsäure* fällen Strontiumsalzlösungen *nicht* (Unterschied vom Barium).

f) Leicht zersetzbare Strontiumsalze (z. B. Strontiumnitrat, Chlorstrontium) färben die nicht leuchtende Flamme des Bunsenschen Brenners karminrot (vgl. f., Calciumverbindungen); durch Kobaltglas betrachtet, erscheint sie purpurrot.

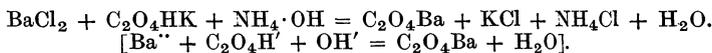
3. Bariumverbindungen.

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

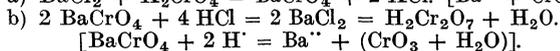
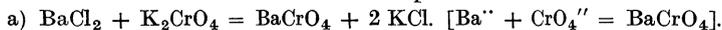
b) *Verdünnte Schwefelsäure* (1 : 5) und *lösliche Sulfate*, auch Calcium- und Strontiumsulfatlösung, fällen feinpulveriges, in verdünnten Säuren unlösliches *Bariumsulfat*: BaSO_4 .



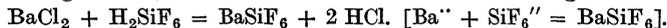
c) *Saures Kaliumoxalat* verursacht in neutraler oder essigsaurer, nicht zu konzentrierter Lösung keine Fällung; auf Zusatz von Ammoniak scheidet sich jedoch *Bariumoxalat*: $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$, aus, das sich im frisch gefällten Zustande in Essigsäure und in Oxalsäure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



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



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



f) Die leicht zersetzbaren Bariumsalze (z. B. Chlorbarium, Bariumnitrat) färben die nicht leuchtende Flamme des Bunsenschen Brenners gelbgrün. (Vgl. f., Calciumverbindungen.)

C. Magnesiumverbindungen.

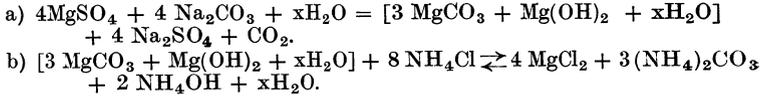
Die Magnesiumverbindungen liefern in Lösung zweiwertige, farblose Ionen: Mg'' , die eine gewisse Ähnlichkeit mit denen der Erdalkalimetalle zeigen: Das Magnesiumhydroxyd ist wegen seiner geringen Löslichkeit in Wasser und der durch geringe Dissoziation bedingten geringen OH' -Konzentration, im Vergleich mit den Hydroxyden der Erdalkalimetalle nur eine schwache Base.

a) *Ammoniumkarbonatlösung* $[\text{NH}_4\text{HCO}_3, (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$ erzeugt zunächst keine Fällung; erst beim längeren Stehen oder beim Erhitzen zum Sieden tritt, abhängig von der Konzentration der Lösung und der Temperatur derselben, allmählich eine solche ein. Bei Gegenwart von Ammoniumsalzen findet auch im letzteren Falle keine Ausscheidung eines Niederschlages statt (vgl. d).

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

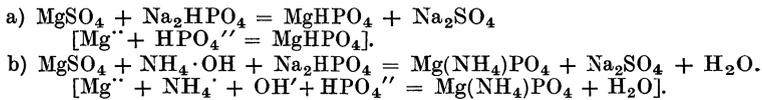


c) *Kalium-* und *Natriumkarbonat* scheiden weißes *Basisch-Magnesiumkarbonat* ab^{a)}, das sich auf Zusatz von Chlorammonium^{b)} wieder löst. Die Anwesenheit von Ammoniaksalzen verhindert die Fällung.



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

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



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

¹⁾ Nach J. M. Lovén ist dieses Verhalten nicht auf die Bildung von löslichen, durch Ammoniak nicht zerlegbaren Magnesium-Ammoniumdoppelsalzen, bezüglich von komplexen Magnesium-Ammoniakionen zurückzuführen, sondern nur auf die durch den Zusatz der Ammoniaksalze bedingte Verminderung der Konzentration der OH' -Ionen, im Vergleich zu der Konzentration der NH_4 -Ionen und die hierdurch bewirkte Abschwächung des basischen Charakters des Ammoniumhydroxyds (s. S. 8).

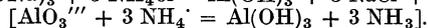
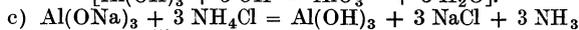
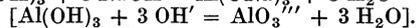
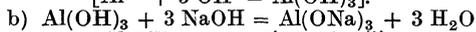
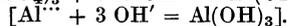
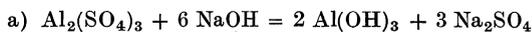
D. Metalle der Schwefelammoniumgruppe.

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

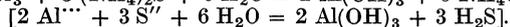
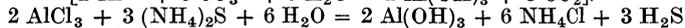
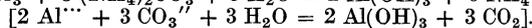
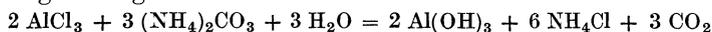
Von den Metallen dieser Gruppe bilden in der wässerigen Lösung ihrer beständigen Verbindungen Co, Ni, Zn und Mn besonders zweiwertige Ionen: Co^{II}, Ni^{II}, Zn^{II}, Mn^{II}; Fe zwei- und dreiwertige Ionen: Fe^{II} und Fe^{III}; Al und Cr dreiwertige Ionen: Al^{III}, Cr^{III}. Von diesen Metallen werden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

1. Aluminiumverbindungen¹⁾.

a) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd* erzeugen bei vorsichtigem Zusatz einen weißen gallertartigen Niederschlag von *Aluminiumhydroxyd*: Al(OH)₃^{a) 2)}, der sich in einem Überschusse des Fällungsmittels als *Kalium-* bzw. *Natriumaluminat* wieder löst^{b)}. Aus letzterer Lösung wird das Aluminiumhydroxyd durch Zusatz von Chlorammonium^{c)}, oder, nach der Neutralisation mit Salzsäure, durch Zusatz von Ammoniumkarbonatlösung wieder abgeschieden. Durch Kochen werden die Aluminate nicht zersetzt.



b) *Ammoniak-*, *Ammoniumkarbonat-* und *Schwefelammoniumlösung* scheiden ebenfalls gallertartiges *Aluminiumhydroxyd*: Al(OH)₃, ab, das sich in einem Überschusse der Fällungsmittel wenig oder gar nicht löst.

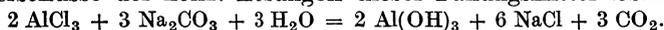


c) *Kalium-* und *Natriumkarbonat* fällen ebenfalls weißes, gallertartiges, durch basisches Aluminiumsalz verunreinigtes *Alu-*

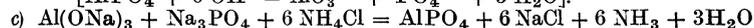
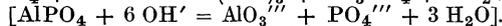
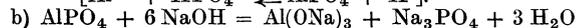
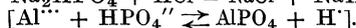
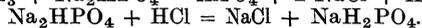
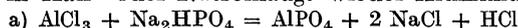
1) Bei Gegenwart von Weinsäure werden die Aluminiumsalze, infolge Bildung komplexer, Aluminium enthaltender Ionen, durch die unter a), b), c) und d) angegebenen Reagenzien nicht gefällt.

2) Verunreinigt durch basisches Aluminiumsalz.

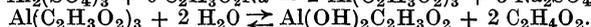
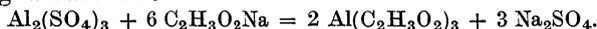
miniumhydroxyd: $\text{Al}(\text{OH})_3$; letzteres ist nur in einem großen Überschusse der konz. Lösungen dieser Fällungsmittel löslich.



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



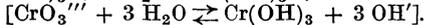
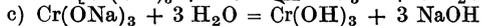
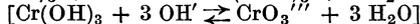
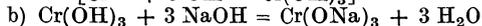
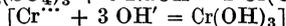
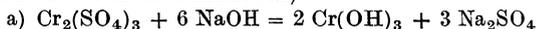
e) *Natriumacetat* bewirkt in der Kälte keine Fällung; beim Kochen bildet sich ein Niederschlag von basischem *Aluminiumacetat*: $\text{Al}(\text{OH})_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$. Beim Erkalten löst sich der Niederschlag wieder auf.



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

2. Chromi- (Chromoxyd-) Verbindungen¹⁾.

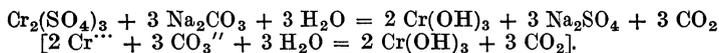
a) *Kalium-* oder *Natriumhydroxyd* scheiden bei vorsichtigem Zusatz blau- oder graugrünes *Chromhydroxyd*: $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ab^{a)}, das sich in einem Überschusse des Fällungsmittels mit grüner Farbe löst^{b)}, durch längeres Kochen der zuvor mit Wasser verdünnten Lösung aber wieder ausgeschieden^{c)}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



b) *Ammoniak* fällt blau- oder graugrünes *Chromhydroxyd*: $\text{Cr}(\text{OH})_3$, das sich in einem Überschusse des Fällungsmittels, namentlich bei Gegenwart von Ammoniaksalzen, zum Teil mit rot-violetter Farbe auflöst. Aus letzterer Lösung wird das Chromhydroxyd bei längerem Kochen allmählich wieder abgeschieden. $\text{CrCl}_3 + 3 \text{NH}_4\text{OH} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3 \text{NH}_4\text{Cl}$. $[\text{Cr}^{+++} + 3 \text{OH}' = \text{Cr}(\text{OH})_3]$.

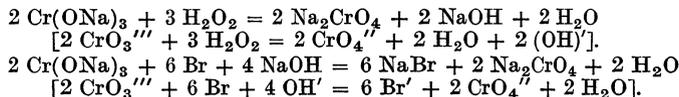
1) Über die Reaktion der Chromsäure (Chromationen) s. S. 61.

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

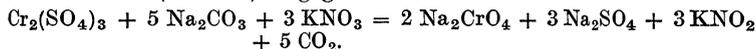


d) *Schwefelammonium* scheidet *Chromhydroxyd*: $\text{Cr}(\text{OH})_3$, ab.
 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 (\text{NH}_4)_2\text{S} + 6 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 3 \text{H}_2\text{S}$
 $[2 \text{Cr}^{\dots} + 3 \text{S}^{\prime\prime} + 6 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}_2\text{S}].$

e) Oxydationsmittel in alkalischer Lösung, wie *Wasserstoff-superoxyd* oder *Bromwasser*, führen beim Erwärmen die Chromverbindungen in Chromate über. Die violette oder grüne Farbe der Lösung geht dabei in Gelb über. Über den Nachweis der Chromate s. S. 61.



f) Schmilzt man eine Chromverbindung auf dem Platinbleche oder in einem Porzellantiegel mit der 3—4fachen Menge eines Gemisches aus 1 Teil wasserfreien *Natriumkarbonats* und 2 Teilen *Kaliumnitrat*, so resultiert eine gelbe, Alkalichromat enthaltende Schmelze, die nach dem Ausziehen mit Wasser und Filtrieren eine gelbgefärbte Lösung liefert; letztere zeigt nach der Neutralisation mit Essigsäure oder mit Salpetersäure die unter Chromsäure (s. S. 61) angegebenen Reaktionen.

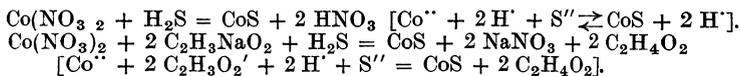


g) Die *Phosphorsalzperle* wird durch Chromverbindungen in der oxydierenden und in der reduzierenden Flamme grün gefärbt.

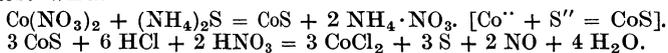
h) Die *Boraxperle* zeigt in der reduzierenden Flamme eine grüne, in der oxydierenden Flamme eine gelbe Farbe.

3. Kobaltsalze.

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



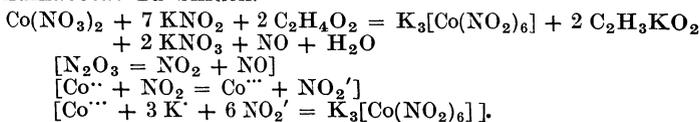
b) *Schwefelammonium* fällt schwarzes *Schwefelkobalt*: CoS , das in kalter verdünnter Salzsäure (von 5 Proz.) fast unlöslich ist, von konzentrierter Salzsäure, namentlich beim Erwärmen, oder von Königswasser aber zu Kobaltchlorür: CoCl_2 , gelöst wird.



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

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

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



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

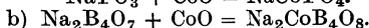
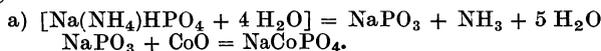
f) *Natriumhypochloritlösung* scheidet aus neutralen Kobaltsalzlösungen braunschwarzes *Kobalthydroxyd*: $\text{Co}(\text{OH})_3$, ab; die gleiche Abscheidung bewirken *Natronlauge* und *Bromwasser*.

g) *Cyankalium* fällt bräunlich-weißes *Kobaltcyanür*: $\text{Co}(\text{CN})_2$, das sich in einem Überschusse des Fällungsmittels zu *Kobaltcyanür-Cyankalium*: $\text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_6]$ löst. Säuren scheiden aus letz-

terer Lösung $\text{Co}(\text{CN})_2$ wieder ab. Kocht man jedoch diese Lösung in überschüssigem Cyankalium bei Gegenwart von etwas freier Cyanwasserstoffsäure (Zusatz von 1—2 Tropfen Wasserstoff-superoxyd) so bildet sich *Kobaltcyanid-Cyankalium*: $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ mit dem komplexen Anion $[\text{Co}(\text{CN})_6]'''$, in dessen Lösung Säuren, sowie Natronlauge und Bromwasser keine Fällung mehr bewirken (Unterschied vom Nickel). Gelbes *Schwefelammonium* ruft in obiger Lösung des *Kobaltcyanür-Cyankaliums* eine blutrote Färbung hervor (Unterschied vom Nickel).

h) *Ammoniumrhodanid* in Substanz einer Kobaltsalzlösung zugefügt, ruft eine prächtig blaue Färbung der Lösung hervor, die beim Schütteln mit einem Gemisch von gleichen Teilen Amylalkohol und Äther von diesem aufgenommen wird, während die wäßrige Lösung entfärbt wird.

i) Die *Phosphorsalzperle*: NaPO_3 ,^{a)} und die *Boraxperle*: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$,^{b)} werden durch Kobaltverbindungen sowohl in der oxydierenden wie auch in der reduzierenden Flamme intensiv blau gefärbt.



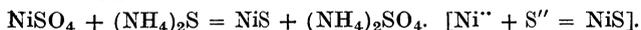
k) *Alaun* auf der Kohle vor dem Lötrohr geglüht, dann mit *verdünnter* Kobaltsalzlösung befeuchtet und hierauf von neuem geglüht, nimmt eine blaue Färbung an (Thénards Blau).

Über das Verhalten gegen *Dimethylglyoxim* s. Nickel.

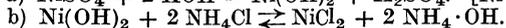
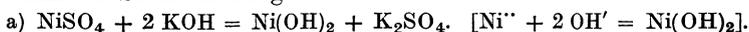
4. Nickelverbindungen.

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

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



c) *Kalium-* oder *Natriumhydroxyd* scheiden apfelgrünes *Nickelhydroxydul*: $\text{Ni}(\text{OH})_2$, ab^{a)}, unlöslich in überschüssigem Alkali, löslich in Salmiaklösung^{b)}.



d) *Ammoniak* bewirkt in neutralen, von Ammoniaksalzen freien Lösungen nur eine unvollkommene apfelgrüne Fällung von

Nickelhydroxydul: Ni(OH)_2 , das in überschüssigem Ammoniak mit blauer Farbe unter Bildung von Komplexionen: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{++}$, löslich ist. In sauren oder Ammoniaksalz enthaltenden Lösungen entsteht durch Ammoniak kein Niederschlag (Doppelsalzbildung, z. B. $\text{NiCl}_2 + 2 \text{NH}_4\text{Cl} + 6 \text{H}_2\text{O}$, bzw. Bildung komplexer Nickel-Ammoniakionen: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{++}$, bzw. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{++}$).

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

f) *Ammoniumkarbonat* scheidet zunächst apfelgrünes *Basisch-Nickeloxydulkarbonat* ab, das sich in einem Überschusse des Fällungsmittels mit grünlich-blauer Farbe zu *Ammonium-Nickeloxydulkarbonat*: $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{CO}_3)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$, löst.

g) *Kaliumnitrit* fällt Nickelsalze unter den unter Kobalt (e) angegebenen Bedingungen *nicht*. Nur in sehr konzentrierten Nickelsalzlösungen entsteht ein braunroter, auf Zusatz von Wasser sich wieder lösender Niederschlag: $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2 + 4 \text{KNO}_2$.

h) *Natriumhypochloritlösung* scheidet aus neutralen Nickelsalzlösungen zunächst einen graublauen Niederschlag ab, der allmählich in schwarzes *Nickeldioxyd*: NiO_2 , übergeht. *Natronlauge* und *Bromwasser* scheiden direkt schwarzes *Nickeldioxyd*: NiO_2 , aus.

i) *Cyankalium* scheidet grünliches *Nickelcyanür*: $\text{Ni}(\text{CN})_2$, ab, das sich in einem Überschusse des Fällungsmittels zu einer bräunlichgelben, $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, bzw. die Anionen $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{--}$, enthaltenden Flüssigkeit löst. Säuren scheiden aus dieser Lösung auch nach dem Kochen, wiederum $\text{Ni}(\text{CN})_2$, aus. Wird die alkalisch gemachte Lösung mit bromhaltiger Natronlauge unterschichtet, so scheidet sich alles Nickel allmählich als schwarzes Nickeldioxyd: NiO_2 , aus (Unterschied vom Kobalt).

k) Wird eine Nickelsalzlösung zunächst mit etwas Chlorammoniumlösung, alsdann mit Ammoniak im Überschusse und hierauf mit 2–3 ccm Dicyandiamidinsulfatlösung von 5 Proz. versetzt, so scheidet sich auf Zusatz von Kalilauge bis zum Verschwinden der blauen Färbung sofort oder nach einiger Zeit ein gelber, kristallinischer Niederschlag von *Dicyandiamidinnickel*: $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4\text{O})_2\text{Ni} + 2 \text{H}_2\text{O}$, aus.

l) *Dimethylglyoxim* erzeugt, in 1proz. alkoholischer Lösung im Überschusse angewendet, in neutraler oder ammoniakalischer Nickelsalzlösung, nachdem das Gemisch kurze Zeit zum Sieden erhitzt ist, sofort oder nach dem Erkalten einen scharlachroten Niederschlag von *Dimethylglyoximnickel*: $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{Ni} + \text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$.

Bei Gegenwart von Kobalt ist die Nickellösung zunächst stark ammoniakalisch zu machen, mehrmals umzuschütteln (zur

Bildung komplexer Kobaltlake) und dann, wie oben angegeben, mit Dimethylglyoxim zu prüfen.

Das Filtrat von dem Dimethylglyoximnickel nimmt bei Gegenwart von Kobalt bei längerem Stehen eine blaßrote Färbung an. Ein Zusatz von etwas Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammonium ruft dann im verschlossenen Gefäße allmählich eine tiefrote oder violette Färbung hervor.

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

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

5. Eisenverbindungen.

Das Eisen vermag in den Lösungen seiner Salze zweiwertige Ionen Fe^{2+} , Ferroionen, und dreiwertige Ionen Fe^{3+} , Ferriionen, zu bilden. Außerdem liefert das Eisen noch komplexe Anionen, wie $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, Ferrocyan, und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, Ferricyan, in denen es durch die gewöhnlichen Eisenreagenzien nicht direkt nachweisbar ist.

Die Ferroionen Fe^{2+} haben Ähnlichkeit mit den Magnesiumionen Mg^{2+} und sind im reinen Zustande fast farblos. Die grünlche Färbung der Ferrosalzlösungen scheint durch die Gegenwart einer Spur Ferriionen veranlaßt zu sein. Die Ferriionen Fe^{3+} , die Ähnlichkeit mit den Aluminiumionen Al^{3+} zeigen, sind im reinen Zustande ebenfalls fast farblos. Die gelbbraune Farbe der meisten Ferrisalzlösungen rührt zum großen Teil von dem unter dem Einfluß des Wassers hydrolytisch abgespaltenen und kolloidal gelösten Eisenhydroxyd her.

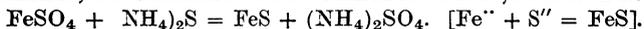
Ferroionen gehen unter dem Einfluß von Oxydationsmitteln, durch Vermehrung der positiven Ionenladung, in Ferriionen über; umgekehrt werden Ferriionen durch Reduktionsmittel, infolge Verminderung der positiven Ionenladungen, in Ferroionen verwandelt.

a) Ferro- (Eisenoxydul-) Verbindungen.

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

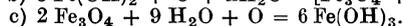
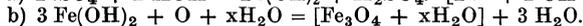


b) *Schwefelammonium* fällt schwarzes, in Schwefelammonium unlösliches, in Salzsäure leicht lösliches *Schwefeleisen*: FeS .

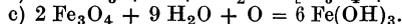
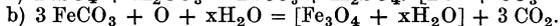


c) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd*, sowie auch *Ammoniak* bei Abwesenheit von Ammoniumsalzen scheiden aus reinen oxyd-

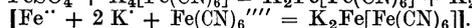
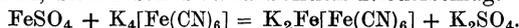
salzfreien Ferrosalzen weißes^{a)} schnell schmutzig grün^{b)} und schließlich rotbraun^{c)} werdendes *Eisenhydroxydul*: $\text{Fe}(\text{OH})_2$, ab.



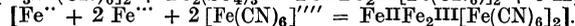
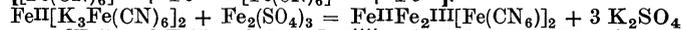
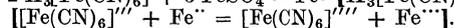
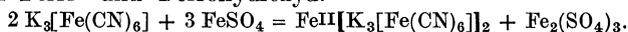
d) *Kalium-*, *Natrium-* und *Ammoniumkarbonat* fallen aus oxydsalzfreien Ferrosalzlösungen zunächst weißes *Ferrokarbonat*: FeCO_3 ^{a)}, das sich an der Luft allmählich schmutzig grün ($\text{Fe}_3\text{O}_4 + x\text{H}_2\text{O}$)^{b)} und endlich rotbraun $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ^{c)} färbt.



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

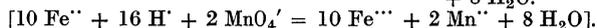
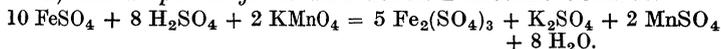


f) *Ferricyankalium* gibt einen tiefblauen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag von *Ferro-Ferri-Ferrocyanid* (*Turnbulls Blau*): $\text{Fe}_5(\text{CN})_{12}$. In Kali- oder Natronlauge ist dieser Niederschlag löslich unter Abscheidung eines grünschwarzen Niederschlages von Ferri- und Ferrohydroxyd.



g) *Gerbsäure-* und *Rhodankaliumlösung* verändern die Lösungen der oxydsalzfreien Ferrosalze *nicht*.

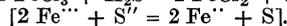
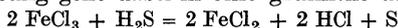
h) *Kaliumpermanganat* wird durch Ferrosalze entfärbt.



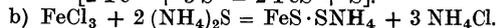
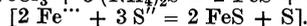
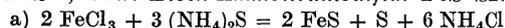
i) Die *Phosphorsalzperle* färbt sich in der oxydierenden Flamme gelblichrot bis dunkelrot; beim Erkalten verliert sich diese Färbung zum großen Teil. In der reduzierenden Flamme nimmt die Perle eine grünliche Färbung an oder wird farblos.

β) *Ferri-* (Eisenoxyd-) Verbindungen.

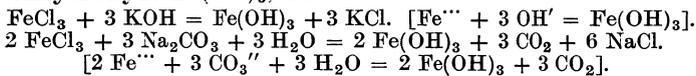
a) *Schwefelwasserstoff* reduziert die Ferrisalze unter Abscheidung von Schwefel zu Ferrosalzen; die gelbe oder braunrote Farbe der Lösung geht dabei in eine grünliche über.



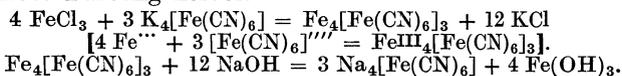
b) *Schwefelammonium* fällt schwarzes, schwefelhaltiges *Schwefeleisen*: FeS ^{a)}, bzw. *Eisen-Ammoniumsulfid*: $\text{FeS} \cdot \text{SNH}_4$ ^{b)}.



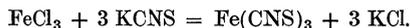
c) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd*, sowie *Ammoniak* und *Kalium-*, *Natrium-* und *Ammoniumkarbonat* scheiden rotbraunes Eisenhydroxyd: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ab.



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



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



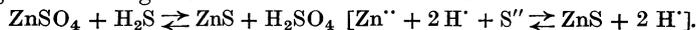
f) *Natriumacetat* gibt in der Kälte Rotfärbung; beim Kochen scheidet sich unter Entfärbung der Lösung ein brauner Niederschlag aus, der sich beim Erkalten zum Teil wieder auflöst: Sehr komplexe Verbindungen.

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

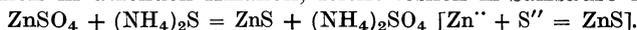
h) Die *Phosphorsalzperle* verhält sich wie bei den Ferrosalzen.

6. Zinkverbindungen.

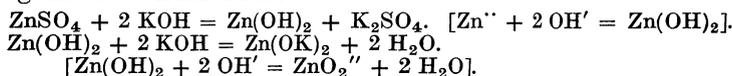
a) *Schwefelwasserstoff* fällt die Lösungen der neutralen Zinksalze nur unvollständig; ist die Lösung zuvor mit einer genügenden Menge von Salzsäure versetzt, so tritt überhaupt keine Fällung ein. Schwefelwasserstoff fällt die Zinksalze nur dann vollständig in Gestalt von weißem Schwefelzink aus, wenn die Säure, woran das Zink gebunden ist, eine schwache ist (z. B. Essigsäure), oder wenn die betreffende Lösung mit einer genügenden Menge Natriumacetat versetzt war.



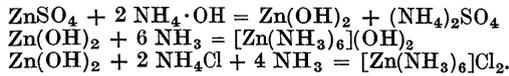
b) *Schwefelammonium* fällt weißes *Schwefelzink*: ZnS , das unlöslich in ätzenden Alkalien, leicht löslich in Salzsäure ist.



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



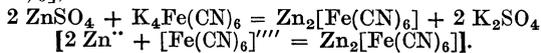
d) *Ammoniak* scheidet aus neutraler, von Ammonsalzen freier Lösung *Zinkhydroxyd*: Zn(OH)_2 , ab, das in einem Überschuß des Fällungsmittels, unter Bildung von Komplexionen: $[\text{Zn(NH}_3)_6]^{++}$, löslich ist. Enthält die Zinksalzlösung freie Säure oder Amniaksalze, so entsteht durch Ammoniak infolge direkter Bildung von Komplexsalzen, überhaupt kein Niederschlag.



e) *Kalium-* und *Natriumkarbonat* fällen weißes *Basisch-Zinkkarbonat*, das in einem Überschusse der Fällungsmittel unlöslich ist.
 $5 \text{ZnSO}_4 + 5 \text{Na}_2\text{CO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} = [2 \text{ZnCO}_3 + 3 \text{Zn(OH)}_2] + 5 \text{Na}_2\text{SO}_4 + 3 \text{CO}_2.$

f) *Ammoniumkarbonat* fällt ebenfalls *Basisch-Zinkkarbonat*; es wird jedoch von einem Überschusse des Fällungsmittels, namentlich unter Zusatz von Ammoniak, als *Ammonium-Zinkkarbonat*: $\text{Zn(NH}_4)_2(\text{CO}_3)_2 + \text{aq.}$, wieder gelöst.

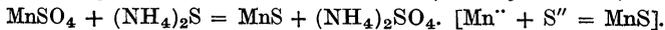
g) *Ferrocyankalium* scheidet weißes, in Salzsäure und in Ammoniak unlösliches, in Kalilauge lösliches *Ferrocyanzink*: $\text{Zn}_2[\text{Fe(CN)}_6]$, ab.



h) Mit der 3—4fachen Menge wasserfreien *Natriumkarbonats* innig gemischt und alsdann auf *Kohle* in der reduzierenden Lötrohrflamme geglüht, liefern die Zinksalze einen weißen, in der Hitze gelben Beschlag von Zinkoxyd: ZnO . Dieser Beschlag verschwindet wieder, wenn er mit der reduzierenden Flamme angeblasen wird. Befeuchtet man ihn mit stark verdünnter Kobaltnitratlösung und glüht ihn alsdann nochmals, so färbt er sich grün: *Rinmanns Grün*.

7. Manganverbindungen.

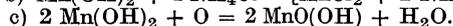
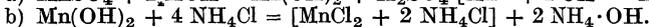
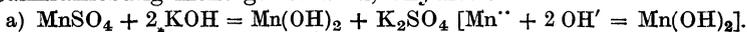
a) *Schwefelwasserstoff* fällt die Lösungen der Mangansalze nicht; *Schwefelammonium* scheidet meist blaßrotes, in Salzsäure und in Essigsäure leicht lösliches *Schwefelmangan*: MnS , ab.



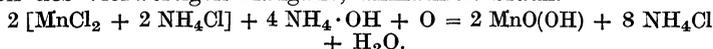
Bei Gegenwart von viel Ammoniak, bzw. von viel Ammoniaksalzen kann sich das Schwefelmangan auch mit gelber oder schmutzig gelber Farbe ausscheiden. An der Luft oxydiert sich das Schwefelmangan leicht und nimmt infolgedessen eine braune Farbe an.

b) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd* scheiden aus den Lösungen der Manganoxydulsalze weißes^{a)}, in einem Überschusse der Fällungsmittel unlösliches, in Salmiaklösung^{b)} lösliches *Mangan-*

hydroxydul: $\text{Mn}(\text{OH})_2$, ab. An der Luft nimmt letzterer Niederschlag allmählich eine braunrote Farbe an, indem er sich teilweise zu *Manganhydroxyd*: $\text{Mn}(\text{OH})_3$, bzw. $\text{MnO}(\text{OH})^{\text{c)}$, das von Salmiaklösung nicht gelöst wird, oxydiert.



c) *Ammoniak* scheidet aus neutralen, von Ammoniaksalzen freien Lösungen das Mangan nur teilweise als *Manganhydroxydul*: $\text{Mn}(\text{OH})_2$, aus. Enthält die Manganlösung freie Säure oder Ammonsalze, so entsteht zunächst kein Niederschlag, indem das Mangan durch die gebildeten oder bereits vorhandenen Ammonsalze als Doppelsalz (z. B. $\text{MnCl}_2 + 2 \text{NH}_4\text{Cl}$), bzw. als komplexe Mangan-Ammoniakionen in Lösung gehalten wird. Bei Luftzutritt färben sich jedoch die ammoniakalischen Manganlösungen unter Abscheidung von *Manganhydroxyd*: $\text{MnO}(\text{OH})$ oder Hydraten des vierwertigen Mangans, allmählich braun.



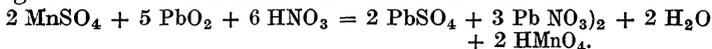
d) *Kalium*-, *Natrium*- und *Ammoniumkarbonat* fallen weißes, an der Luft sich wenig veränderndes *Mangankarbonat*: MnCO_3 .



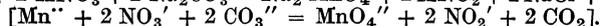
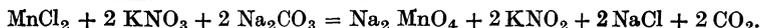
e) *Bromwasser* scheidet nach Zusatz von Natriumacetat, namentlich beim Erwärmen, braunschwarzes *Mangansuperoxydhydrat*: $\text{MnO}(\text{OH})_2$, aus.



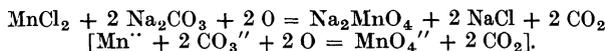
f) Versetzt man eine Messerspitze voll Mennige oder Bleisuperoxyd mit 2 ccm konz. Salpetersäure, gibt eine Spur Mangansalz hinzu und kocht, so erscheint nach dem Verdünnen mit Wasser und Absetzen des Bleisuperoxyds die überstehende Flüssigkeit violettrot gefärbt von gebildetem Permanganat. Die Gegenwart von Chloriden stört die Reaktion.



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



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



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

E. Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe.

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

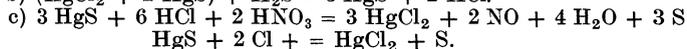
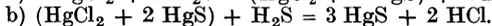
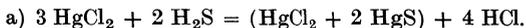
Die Metalle dieser analytischen Gruppe bilden in den wäßrigen Lösungen ihrer Verbindungen Ionen, die sich sowohl in der Wertigkeit, als auch im chemischen Charakter wesentlich voneinander unterscheiden. Dagegen zeigen sie die gemeinschaftliche Eigenschaft mit S''-Ionen sehr geringer Konzentration (H₂S in saurer Lösung, s. S. 8) Sulfide zu liefern, die in der Kälte oder bei mäßiger Wärme in verdünnten Mineralsäuren unlöslich sind. Nach dem Verhalten gegen Schwefelammonium lassen sich die dieser Gruppe angehörenden Metalle einteilen in solche, deren Sulfide in Schwefelammonium unlöslich sind (basenbildende Sulfide): Hg, Ag, Cu, Pb, Bi und Cd, und in solche, deren Sulfide unter Bildung von komplexen Anionen, deren Ammoniumverbindungen löslich sind (Sulfosalze), von Schwefelammonium gelöst werden (säurebildende Sulfide): As, Sb, Sn, sowie zum Teil auch Pt und Au.

1. Quecksilberverbindungen.

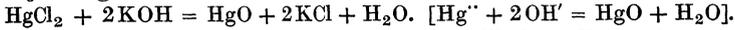
Das Quecksilber liefert zwei Reihen von Verbindungen: Mercuri- und Mercuroverbindungen. Die Mercuriverbindungen bilden in wäßriger Lösung zweiwertige Mercurionen Hg'', die Mercuroverbindungen einwertige Mercuroionen Hg'. Die wasserlöslichen Mercuri- und Mercurosalze der Oxyssäuren werden unter Bildung schwer löslicher basischer Verbindungen leicht hydrolytisch gespalten. Die vom zweiwertigen Quecksilber abgeleiteten Halogenide sind kaum echte Salze und neigen zur Bildung von Komplexsalzen, in denen das Quecksilber dem Anion angehört.

a) Mercuri- (Quecksilberoxyd-) Verbindungen.

a) *Schwefelwasserstoff* verursacht in geringer Menge zunächst einen weißen, aus einer Doppelverbindung des betreffenden Quecksilberoxydsalzes mit Quecksilbersulfid bestehenden Niederschlag^{a)}. Bei weiterer Einwirkung von Schwefelwasserstoff wird dieser weiße Niederschlag allmählich gelb, braun und schließlich schwarz gefärbt, indem als Endprodukt schwarzes *Quecksilbersulfid*: HgS, resultiert^{b)}. Letzteres ist in Schwefelammonium, in Salzsäure und in Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,15 unlöslich; Königswasser löst es als Quecksilberchlorid auf^{c)}.



b) *Schwefelammonium* verhält sich wie Schwefelwasserstoff.
 c) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd* fällen gelbes *Quecksilberoxyd*: HgO .



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

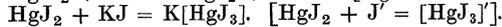
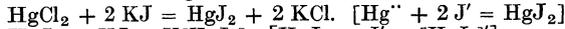


e) *Ammoniumkarbonat* verhält sich ähnlich wie *Ammoniak*.

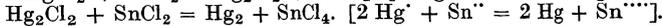
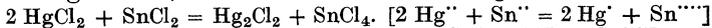
f) *Kalium-* und *Natriumkarbonat* fällen rotbraunes *Basisch-Mercurikarbonat*, bzw. *Quecksilberoxychlorid*.

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

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



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



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



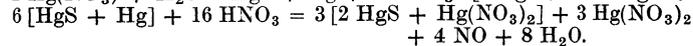
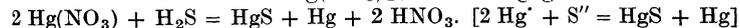
l) Mit der 3–4fachen Menge trockenen *Natriumkarbonats* gemischt und in einem Glasröhrchen erhitzt, bildet sich ein Sublimat von metallischem *Quecksilber*.



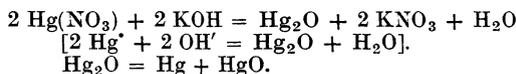
m) Bei stärkerem Erhitzen im Glühröhrchen oder auf dem *Platinblech* verflüchtigen sich die *Mercuriverbindungen* vollständig.

β) *Mercurio-* (*Quecksilberoxydul-*) *Verbindungen*.

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

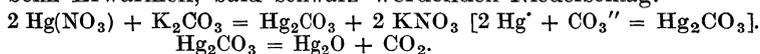


b) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd* scheiden schwarzes *Quecksilberoxydul*: Hg_2O , ab, das leicht in *Quecksilber* und *Quecksilberoxyd* zerfällt.

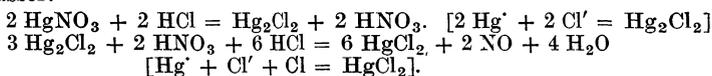


c) *Ammoniak* und *Ammoniumkarbonat* verursachen schwarze Fällungen, die im wesentlichen aus Quecksilber und stickstoffhaltigen Quecksilberverbindungen bestehen (s. S. 31).

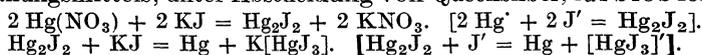
d) *Kalium-* und *Natriumkarbonat* erzeugen einen schmutzigweißen, durch einen Überschuß des Fällungsmittels, besonders beim Erwärmen, bald schwarz werdenden Niederschlag.



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



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

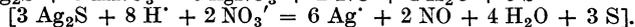
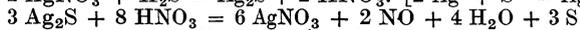
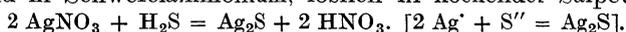


g) Gegen *Zinnchlorür*, *Kupfer* und trockenes *Natriumkarbonat*, sowie beim Erhitzen im Glühröhrchen verhalten sich die Mercurosalze wie die Mercurverbindungen.

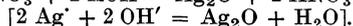
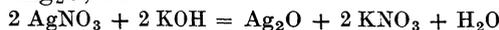
2. Silberverbindungen.

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

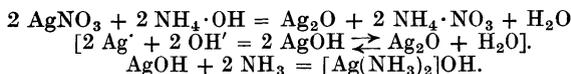
a) *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* fällen schwarzes *Schwefelsilber*: Ag_2S , unlöslich in der Kälte in verdünnten Säuren und in Schwefelammonium, löslich in kochender Salpetersäure.



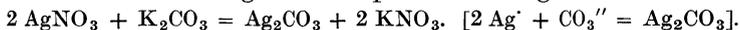
b) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd* scheiden braunschwarzes *Silberoxyd*: Ag_2O , ab.



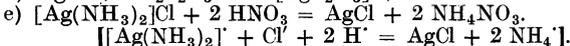
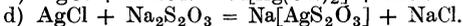
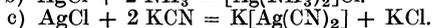
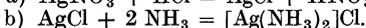
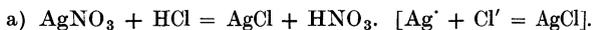
c) *Ammoniak* fällt in neutralen Lösungen, unter gleichzeitiger Bildung von löslichem Ammoniak-Silbernitrat: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, zunächst braunes *Silberoxyd*: Ag_2O , das sich jedoch in einem Überschuße des Fällungsmittels, unter Bildung desselben komplexen Silberammoniakions, farblos löst. In sauren Lösungen entsteht keine Fällung.



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



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

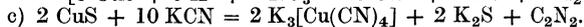
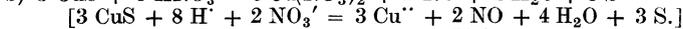
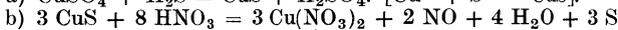
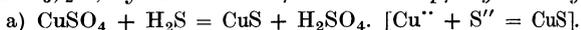


f) Mit der 3–4fachen Menge eines Gemisches gleicher Teile wasserfreien *Natriumkarbonats* und *Cyankaliums* verrieben und auf der *Kohle* geglüht, liefern die Silberverbindungen ein weißes, duktiles Metallkorn ohne Beschlag. Letzteres wird durch erwärmte Chromsäurelösung rot gefärbt.

3. Kupferverbindungen.

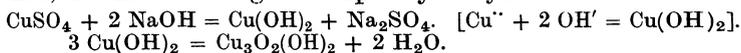
Kupfer bildet in den wäßrigen Lösungen seiner Salze meist zweiwertige, blau gefärbte Cupriionen Cu'' . Die farblosen einwertigen Cupriionen Cu' , welche die schwer löslichen Verbindungen CuJ , CuCN , CuSCN liefern, kommen hauptsächlich nur für die quantitative Analyse in Betracht.

a) *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* fällen blauschwarzes *Schwefelkupfer*: CuS ^{a)}, unlöslich in kalter Salzsäure, in Schwefelkalium- und Schwefelnatriumlösung. Gelbes Schwefelammonium löst es in geringer Menge als *Ammonium-Kupfertetrasulfid*: $\text{NH}_4[\text{CuS}_4]$. Salpetersäure löst es zu Kupfernitrat. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ^{b)}, Cyankalium zu *farblosem Kupfercyanür-Cyankalium*^{c)}.

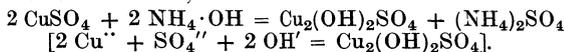


b) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd* erzeugen bei gewöhnlicher Temperatur einen blauen Niederschlag von *Kupferhydroxyd*: $\text{Cu}(\text{OH})_2$, der beim Kochen, sowie beim längeren Stehen schwarz

wird. Zucker, Weinsäure, Glycerin und andere organische Substanzen hindern, infolge Bildung von komplexen, kupferhaltigen Ionen, die Abscheidung des Kupferhydroxyds.



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



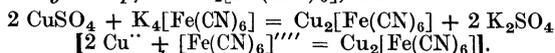
d) *Natrium-* und *Kaliumkarbonat* fällen blaugrünes *Basisch-Kupferkarbonat*.



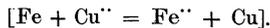
e) *Ammoniumkarbonat* scheidet blaugrünes, in einem Überschusse des Fällungsmittels als *Cupramminkarbonat*: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{CO}_3$, mit lasurblauer Farbe lösliches *Basisch-Kupferkarbonat* ab.

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

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



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



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

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

l) Mit der 3–4fachen Menge wasserfreien *Natriumkarbonats* gemischt und auf der *Kohle* in der reduzierenden Lötrohrflamme

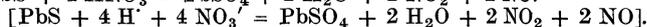
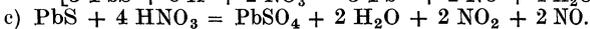
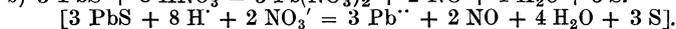
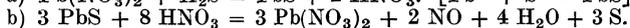
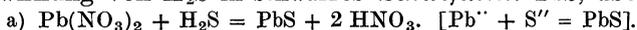
geglüht, liefern die Kupferverbindungen kupferrote Metallfitter oder Körner, ohne Beschlag.

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

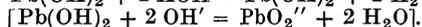
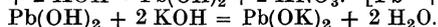
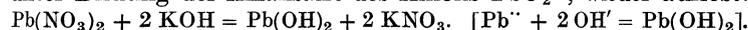
4. Bleiverbindungen.

Das Blei liefert in den wässerigen Lösungen seiner Verbindungen vornehmlich zweiwertige Ionen Pb^{2+} ; die vierwertigen, sehr unbeständigen Ionen Pb^{4+} kommen analytisch nicht in Betracht.

a) *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* fallen schwarzes *Schwefelblei*: $PbS^a)$, in kalten verdünnten Säuren und in Schwefelammonium unlöslich. Kochende verdünnte Salpetersäure löst es als Bleinitrat^{b)}, erwärmte, rauchende Salpetersäure oxydiert es zu unlöslichem Bleisulfat: $PbSO_4^c)$. In verdünnten, salzsäurehaltigen Bleisalzlösungen scheidet Schwefelwasserstoff zunächst rotes *Bleisulfchlorid*: Pb_2Cl_2S , ab, das bei weiterer Einwirkung von H_2S in schwarzes *Schwefelblei*: PbS , übergeht.



b) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd* fallen weißes *Bleihydroxyd*: $Pb(OH)_2$, das sich in einem Überschusse des Fällungsmittels, unter Bildung der Alkalisalze des Anions PbO_2^{2-} , wieder auflöst.



c) *Ammoniak* scheidet basisches, im Überschusse des Fällungsmittels fast unlösliches Bleisalz ab (aus Bleiacetatlösung erst nach einiger Zeit).

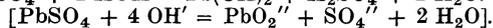
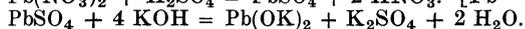
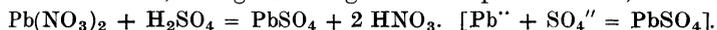
d) *Kalium-*, *Natrium-* und *Ammoniumkarbonat* fallen weißes *Basisch-Bleikarbonat*.



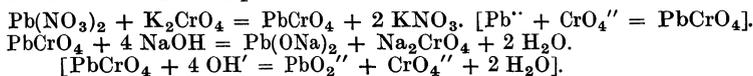
e) *Salzsäure* und *lösliche Chlormetalle* fallen weißes, kristallinisches, in viel kochendem Wasser lösliches *Chlorblei*: $PbCl_2$; in sehr verdünnten Lösungen entsteht kein Niederschlag.



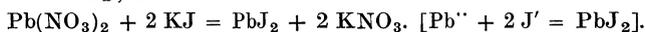
f) *Verdünnte Schwefelsäure* und *lösliche Sulfate* scheiden weißes, fast unlösliches Bleisulfat ab; letzteres ist in Kali- oder Natronlauge, sowie in Ammoniumtartratlösung bei Gegenwart von Ammoniak, infolge Bildung von komplexen Ionen, löslich.



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



h) *Jodkalium* scheidet gelbes, in siedender Essigsäure lösliches *Jodblei*: PbJ_2 , ab.

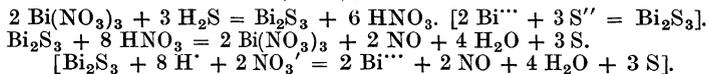


i) Mit der 3–4fachen Menge wasserfreien *Natriumkarbonats* gemischt und auf der *Kohle* in der reduzierenden Lötrohrflamme geglüht, liefern die Bleiverbindungen ein duktiles Metallkorn und einen gelben, aus Bleioxyd bestehenden Beschlag.

5. Wismutverbindungen.

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

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



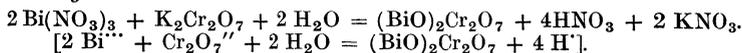
b) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd*, sowie *Ammoniak* fallen weißes, im Überschusse der Fällungsmittel unlösliches *Wismuthydroxyd*: $\text{Bi}(\text{OH})_3$, bzw. $\text{BiO} \cdot \text{OH}$.



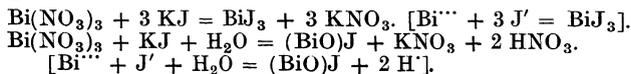
c) *Kalium-*, *Natrium-* und *Ammoniumkarbonat* scheiden weißes *Basisch-Wismutkarbonat* ab.

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

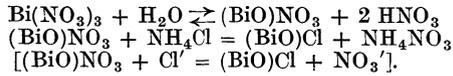
e) *Kaliumdichromat* fällt gelbes, in Natronlauge unlösliches *Bismutyldichromat*:



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



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



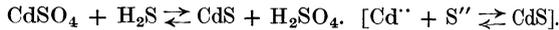
h) Eine Lösung von *Zinnchlorür in Kali- oder Natronlauge*, im *Überschuß* zu einer Wismutsalzlösung zugesetzt, scheidet schwarzes metallisches *Wismut*: Bi, aus.

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

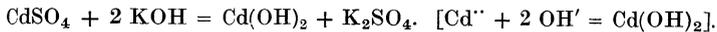
6. Cadmiumverbindungen.

Das Cadmium liefert ausschließlich zweiwertige positive Ionen Cd^{..}.

a) *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* fällen gelbes, in Schwefelammonium und in kalten verdünnten Säuren unlösliches Schwefelcadmium: CdS. Konz. Salzsäure und kochende verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) lösen es auf.



b) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd* scheiden weißes im Überschuße des Fällungsmittels unlösliches *Cadmiumhydroxyd*: Cd(OH)₂, ab.

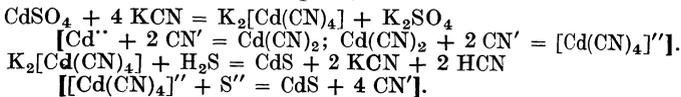


c) *Ammoniak* fällt weißes, im Überschuße des Fällungsmittels, unter Bildung von Komplexsalzen, lösliches *Cadmiumhydroxyd*: Cd(OH)₂ (s. Zink).

d) *Kalium-*, *Natrium-* und *Ammoniumkarbonat* scheiden weißes *Cadmiumkarbonat*: CdCO₃, aus, das in einem Überschuße der Fällungsmittel *nicht* löslich ist.



e) *Cyankalium* erzeugt in neutraler oder ammoniakalischer Lösung einen weißen, in einem Überschuße des Fällungsmittels zu *Cadmiumkaliumcyanid*: K₂[Cd(CN)₄], löslichen Niederschlag. Schwefelwasserstoff scheidet aus dieser, das komplexe Anion [Cd(CN)₄]^{..} enthaltenden Lösung gelbes *Schwefelcadmium*: CdS, ab (*Unterschied vom Kupfer*).



f) Mit der 3—4fachen Menge wasserfreien *Natriumkarbonats* gemischt und auf der *Kohle* in der reduzierenden Flamme geglüht, liefern die Cadmiumverbindungen, ohne Metallkorn, einen braunen Beschlag von Cadmiumoxyd (Pfaueaugenbeschlag).

7. Arsenverbindungen.

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

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

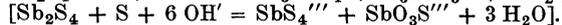
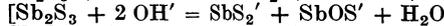
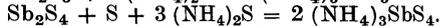
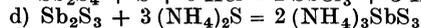
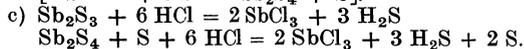
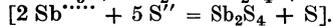
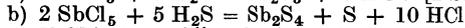
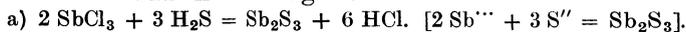
b) Auf der *Kohle* in der Reduktionsflamme erhitzt, liefern die Arsenverbindungen Knoblauchgeruch und häufig auch einen weißen Beschlag von Arsensäureanhydrid: As_2O_3 .

Weitere Reaktionen siehe unter arseniger Säure und Arsensäure.

8. Antimonverbindungen.

Das Antimon liefert schwach positive drei- und fünfwertige Ionen Sb^{\dots} und $\text{Sb}^{\dots\dots}$. Das Antimonhydroxyd: $\text{Sb}(\text{OH})_3$, bzw. $\text{SbO}\cdot\text{OH}$, liefert sowohl schwach positive: Sb^{\dots} , bzw. SbO^{\dots} , als auch schwach negative Ionen: $\text{SbO}_3^{\dots\dots}$, bzw. SbO_2^{\dots} , so daß es sowohl den Charakter einer schwachen Base, als auch den einer schwachen Säure trägt. Die Antimonsäure besitzt nur die Eigenschaften einer schwachen Säure; sie zerfällt in die Ionen $\text{H}[\text{H}_2\text{SbO}_4]^{\dots}$, $\text{H}'\text{H}[\text{HSbO}_4]^{\dots\dots}$ und in sehr geringem Umfange in $\text{H}'\text{H}'\text{H}[\text{SbO}_4]^{\dots\dots\dots}$.

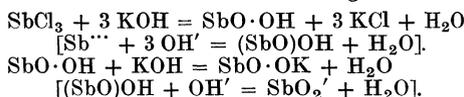
a) *Schwefelwasserstoff* fällt aus Antimonoxysalzlösungen orangerotes *Antimonsulfür*: Sb_2S_3 ^{a)}, aus Antimonsäurelösungen ein orangerotes Gemisch von *Antimontetrasulfid* und *Schwefel*: $\text{Sb}_2\text{S}_4 + \text{S}$ ^{b)}. Antimonsulfür ist ganz, Antimontetrasulfid nahezu unlöslich in Ammoniumkarbonatlösung und in kalten verdünnten Säuren; beide sind löslich in kochender Salzsäure ^{c)}, in Schwefelammonium ^{d)} und in Kalilauge ^{e)}.



Salzsäure scheidet aus den Lösungen in Kalilauge die ursprünglichen Sulfide wieder ab.

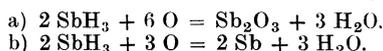
b) *Schwefelammonium* verhält sich wie Schwefelwasserstoff, der Niederschlag löst sich jedoch in einem Überschuße des Fällungsmittels wieder auf.

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

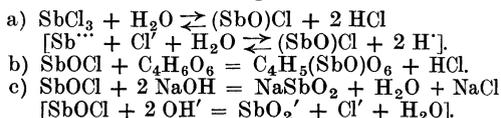


d) *Zink*, *Eisen* und auch *Zinn* scheiden aus salzsäurehaltigen Antimonlösungen schwarzes Antimonpulver aus. Bringt man einige Tropfen der nicht zu konzentrierten Antimonlösung auf ein Platinblech und legt alsdann in die Lösung ein kleines Zink- oder Zinnkorn (Zinnfolie, die zu einer kleinen Kugel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

e) *Zink* und *verdünnte Schwefelsäure* erzeugen (im Marshschen Apparate) *Antimonwasserstoff*: SbH_3 . Das entweichende Gas verbrennt mit bläulichgrüner Flamme zu Antimonoxyd^{a)}. Kühlt man die Flamme jedoch durch Hineinhalten einer Porzellanschale ab, so beschlägt letztere mit einem tiefschwarzen, matten Flecke von Antimon^{b)}, der sich in Natriumhypochloritlösung *nicht* auflöst (Unterschied vom Arsen, s. S. 50).



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



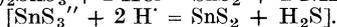
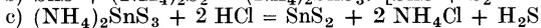
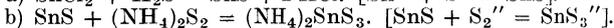
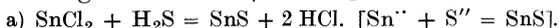
g) Mit der 3–4fachen Menge wasserfreien *Natriumkarbonats* oder besser mit *Cyankalium* gemischt und auf der *Kohle* in der Reduktionsflamme geglüht, liefern die Antimonverbindungen rauchende, spröde Metallkörner und einen weißen, aus Antimonoxyd bestehenden Beschlag. Bisweilen bekleiden sich die Metallkörner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

9. Zinnverbindungen.

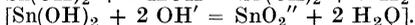
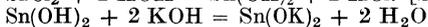
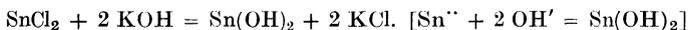
Das Zinn liefert zwei Reihen von Verbindungen, je nachdem es als zwei- oder vierwertiges Element auftritt. Die von dem zweiwertigen Zinn sich ableitenden Verbindungen werden als Zinnoxidul- oder Stanno-Verbindungen, die von dem vierwertigen Zinn sich ableitenden Verbindungen als Zinnoxid- oder Stanniverbindungen bezeichnet. In den Stannoverbindungen besitzt das Zinn nur wenig Neigung, zweiwertige Kationen Sn'' zu bilden, noch geringer ist die Neigung in den Stanniverbindungen vierwertige Kationen Sn'''' zu liefern. Stanno- und Stannisalze werden durch Wasser weitgehend hydrolytisch gespalten. Die Hydroxyde beider Verbindungsreihen sind sowohl schwache Kationen- als auch schwache Anionenbildner, da sie sowohl den Charakter schwacher Basen als auch den schwacher Säuren tragen.

a) Stanno- (Zinnoxidul-) Verbindungen.

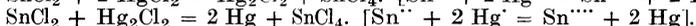
a) *Schwefelwasserstoff* erzeugt einen dunkelbraunen Niederschlag von *Zinnsulfür*: SnS^{a} , unlöslich in farblosem, löslich in gelbem Schwefelammonium^{b)}. Aus letzterer Lösung fällt Salzsäure gelbes *Zinnsulfid*: $\text{SnS}_2^{\text{c)}$.



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



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

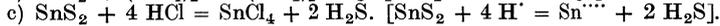
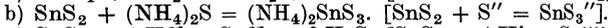
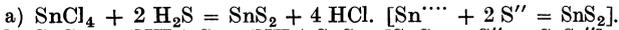


d) *Zink* scheidet graues, schwammiges, das Zinn einhüllendes Zinn ab; auf dem Platinbleche (vgl. S. 39, d) entsteht kein schwarzer, anhaftender Überzug, sondern erfolgt nur obige Abscheidung. Letztere ist, nach dem Auswaschen, in Salzsäure löslich. *Zinn* ruft keine derartige Ausscheidung hervor.

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

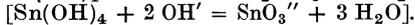
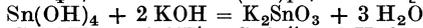
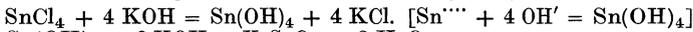
β) Stanni- (Zinnoxid-) Verbindungen.

a) *Schwefelwasserstoff* fällt gelbes *Zinnsulfid*: SnS_2 ^{a)}; unlöslich in Ammoniumkarbonat, löslich in farblosem^{b)} und in gelbem Schwefelammonium, sowie in erwärmter starker Salzsäure^{c)}.

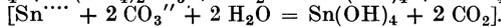
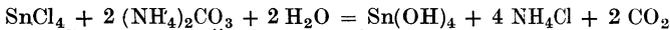


b) *Schwefelammonium* fällt zunächst gelbes *Zinnsulfid*: SnS_2 , das sich jedoch in einem Überschusse des Fällungsmittels wieder löst.

c) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd* scheiden weißes, im Überschusse des Fällungsmittels lösliches *Zinnhydroxyd*: Sn(OH)_4 , aus.



d) *Ammoniak* und *Ammoniumkarbonat* fällen weißes *Zinnhydroxyd*: Sn(OH)_4 , das in einem Überschusse des Fällungsmittels unlöslich ist.



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

f) *Quecksilberchlorid* ruft keine Fällung hervor.

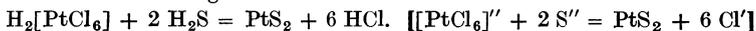
g) Gegen *Zink*, *Eisen* und *Zinn*, sowie auf der *Kohle*, verhalten sich die Stannverbindungen wie die Stannoverbindungen.

10. Platinverbindungen.

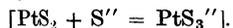
Das Platin liefert zwei Reihen von Verbindungen: Platini- und Platinoverbindungen, je nachdem es als vier- oder zweiwertiges Element auftritt. In beiden Verbindungsreihen ist wenig Neigung zur Bildung von Pt^{\dots} -, bzw. Pt'' -Ionen vorhanden; die beständigen Platinverbindungen liefern komplexe Ionen. Von den Verbindungen des Platins ist die Platinreihe die analytisch wichtigere und zugleich beständigere. Das Platinhydroxyd: Pt(OH)_4 , ist zugleich Kationen- und Anionenbildner; es trägt daher den Charakter einer schwachen Base und zugleich auch den einer schwachen Säure.

Die nachstehenden Reaktionen beziehen sich auf die Platiniverbindungen.

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



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



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



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



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

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

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

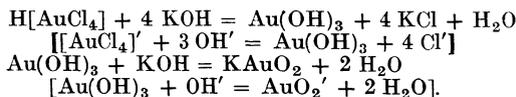
11. Goldverbindungen.

Das Gold liefert zwei Reihen von Verbindungen: *Auri-* und *Auro-*verbindungen, je nachdem es als drei- oder einwertiges Element auftritt. Die analytisch wichtigeren und zugleich beständigeren Auriverbindungen scheinen in wäBriger Lösung das Ion Au''' zu liefern. Das Goldhydroxyd: $\text{Au}(\text{OH})_3$ ist zugleich Kationen- und Anionenbildner; es trägt daher den Charakter einer schwachen Base und zugleich auch den einer schwachen Säure. Viele Goldverbindungen liefern komplexe Ionen.

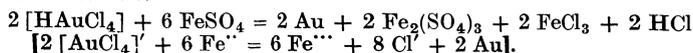
a) *Schwefelwasserstoff* scheidet in der Kälte aus Goldchloridlösung schwarzbraunes *Golddisulfid* (Auro-Aurisulfid): Au_2S_2 , aus, unlöslich in Salpetersäure und farblosem Schwefelammonium, löslich in Königswasser, Cyankaliumlösung und zum Teil auch in gelbem Schwefelammonium. Aus heißer Lösung wird das Goldchlorid durch Schwefelwasserstoff teilweise zu Metall reduziert.

b) *Schwefelammonium* fällt aus Goldchloridlösung schwarzbraunes *Golddisulfid*: Au_2S_2 , das sich bei Gegenwart von Ammoniumpolysulfid, in einem Überschusse des Fällungsmittels, besonders in der Wärme, zum Teil wieder löst; *Ammoniumthioaurat*: $\text{NH}_4[\text{AuS}_2]$.

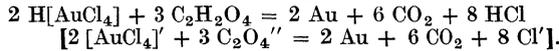
c) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd* erzeugen einen rötlich-gelben, in einem Überschusse des Fällungsmittels löslichen Niederschlag von *Goldhydroxyd*: $\text{Au}(\text{OH})_3$.



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



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



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

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

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

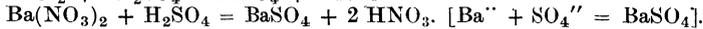
β) Reaktionen der wichtigeren Säuren.

(Reaktionen der Anionenbildner.)

1. Schwefelsäure: H_2SO_4 , Sulfate.

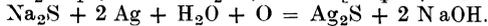
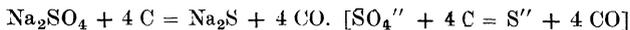
Die Schwefelsäure liefert als starke zweibasische Säure in wäßriger Lösung die Ionen $\text{H}[\text{HSO}_4]'$ und $\text{H}'\text{H}[\text{SO}_4]''$. Bei den Reaktionen der Sulfate kommen nur die zweiwertigen Ionen $[\text{SO}_4]''$ in Betracht.

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



b) *Bleiacetat* fällt weißes *Bleisulfat*: PbSO_4 , vgl. S. 35.

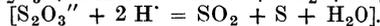
c) Mit der 3–4fachen Menge wasserfreien *Natriumkarbonats* innig gemischt und alsdann auf der *Kohle* anhaltend geglüht, liefern die Sulfate eine gelbe, Schwefelnatrium enthaltende Schmelze (*Hepar*). Bringt man diese Schmelze auf eine Silbermünze und fügt etwas Wasser zu, so entsteht unter Mitwirkung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



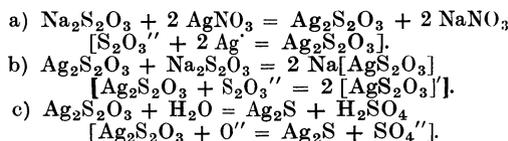
2. Unterschweiflige Säure: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Thiosulfate.

Die im freien Zustande nicht bekannte unterschweiflige Säure zerfällt in die Ionen $\text{H}'\text{H}[\text{S}_2\text{O}_3]''$. Die Thiosulfate liefern die zweiwertigen Ionen $[\text{S}_2\text{O}_3]''$.

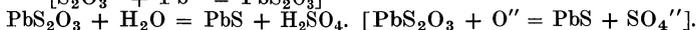
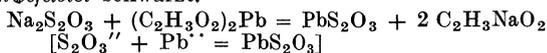
a) *Salzsäure* zerlegt die Thiosulfate unter Abscheidung von *Schwefel* und Entwicklung von *Schwefligsäureanhydrid*.



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



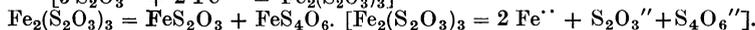
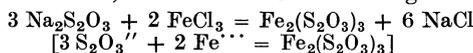
c) *Bleiacetat* fällt weißes *Bleithiosulfat*, welches in einem Überschuße von Thiosulfat löslich ist, sich aber beim Erwärmen unter Bildung von *Schwefelblei* schwärzt.



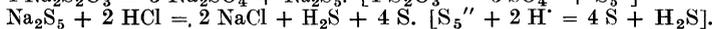
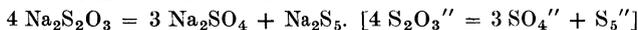
d) *Jod* wird von überschüssiger Thiosulfatlösung unter Entfärbung gelöst.



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



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

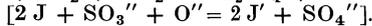
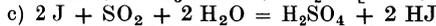
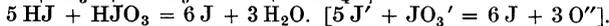
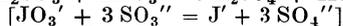
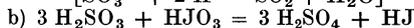
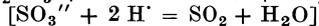
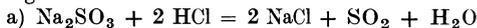


g) Mit wasserfreiem *Natriumkarbonat* gemischt und auf der Kohle geblüht, verhalten sich die Thiosulfate wie die Sulfate.

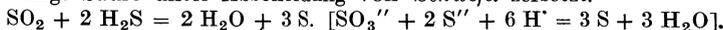
3. Schweflige Säure: H_2SO_3 , Sulfite.

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

a) *Salzsäure* oder *verdünnte Schwefelsäure* entwickeln aus Sulfiten stechend riechendes *Schwefligsäureanhydrid*: SO_2 a); *Jodsäure-Stärkepapier*¹⁾ färbt sich durch das entweichende Gas blau b); durch einen Überschuß von Schwefligsäureanhydrid verschwindet jedoch die Blaufärbung wieder c).

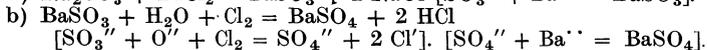
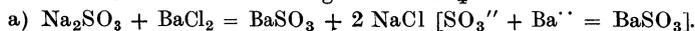


b) *Schwefelwasserstoff* wird durch Schwefligsäureanhydrid, bzw. schweflige Säure unter Abscheidung von *Schwefel* zersetzt.



¹⁾ Mit Stärkelösung, der etwas Jodsäurelösung zugesetzt ist, befeuchtetes Papier.

c) *Bariumchlorid* erzeugt einen weißen Niederschlag von *Bariumsulfid*: BaSO_3^a , der in starken Säuren löslich ist; versetzt man die evtl. filtrierte salzsaure Lösung mit einem Oxydationsmittel wie Chlor- oder Bromwasser, Wasserstoffsuperoxyd oder Salpetersäure, so entsteht ein in Säuren unlöslicher Niederschlag von BaSO_4^b .



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



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

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

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

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

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

b) Aus *Manganoxydulsalzlösungen* fallen die Persulfate beim Kochen braunschwarzes Mangansuperoxydhydrat. *Kaliumpermanganatlösung* wird durch Überschwefelsäure und Persulfate im Gegensatz zu Wasserstoffsuperoxydlösung nicht entfärbt, wohl aber *Jndigolösung*.

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

5. Schwefelwasserstoff, Schwefelmetalle, Sulfide.

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

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

Zum Nachweis von sehr geringen Mengen Schwefelwasserstoff in wäßriger Lösung, versetze man diese zunächst mit $\frac{1}{50}$ Volum

rauchender Salzsäure, füge dann einige Körnchen *schwefelsauren Para-Amidodimethylanilins* und, sobald letztere gelöst sind, noch 1 bis 2 Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung zu. Infolge der Bildung von *Methylenblau* tritt nach Verlauf von 5 bis 30 Minuten eine blaue Färbung ein.

b) *Salzsäure* löst, namentlich in der Wärme, viele Schwefelmetalle unter Entwicklung von *Schwefelwasserstoff*; einige Schwefelmetalle sind dagegen nur in Salpetersäure oder in Königswasser löslich. Häufig findet bei der Auflösung (besonders in den beiden letzten Fällen) eine Abscheidung von Schwefel in Gestalt von zusammengeballten Massen, bisweilen auch eine Bildung von Schwefelsäure statt.

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

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

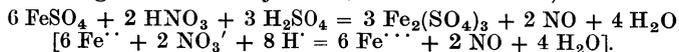
e) In einem schräg liegenden, an beiden Seiten offenen Röhrchen erhitzt, werden die Schwefelmetalle unter Bildung von Schwefligsäureanhydrid (vgl. S. 44) zersetzt.

f) Mit wasserfreiem *Natriumkarbonat* gemischt und in der reduzierenden Lötrohrflamme auf *Kohle* erhitzt, verhalten sich die Schwefelmetalle wie die Sulfate (Heparbildung). Schwefelwasserstoff und lösliche Sulfide schwärzen bei Gegenwart von Sauerstoff (Luft) an sich schon ein blankes Silberblech.

6. Salpetersäure: HNO_3 , Nitrate.

Die Salpetersäure ist eine starke einbasische Säure, die in wässriger Lösung in die Ionen H^+ und NO_3^- in weitem Umfange zerfällt.

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



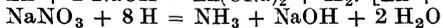
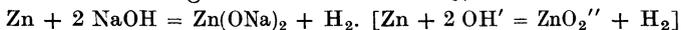
b) Die mit Schwefelsäure stark angesäuerte Nitratlösung entfärbt *Indigolösung* bei längerem Erwärmen.

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

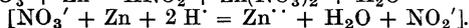
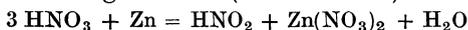
d) Mit etwas *Diphenylaminlösung* (1 Teil Diphenylamin in 100 Teilen reiner *konz. Schwefelsäure* gelöst) versetzt und mit

chemisch reiner *konz. Schwefelsäure* unterschichtet, rufen schon Spuren von Nitraten an der Berührungsfläche eine sehr beständige blaue Zone hervor.

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



f) Feingeraspelttes *Zink* mit Salpetersäure oder Nitrat enthaltenden Flüssigkeiten erwärmt, veranlaßt eine Reduktion zu salpetriger Säure, bezüglich zu Nitriten; letztere werden, nach der Verdünnung mit Wasser und dem Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure, an der Blaufärbung zugefügter Jodkaliumstärkelösung erkannt (s. unten: 7 b).



g) Auf *Kohle* in der Lötrohrflamme erhitzt, verpuffen die Nitrats.

7. Salpetrige Säure: HNO_2 , Nitrite.

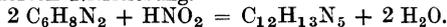
Die salpetrige Säure ist eine schwache einbasische Säure, die in wäßriger Lösung die Ionen H' und NO_2' bildet; sie zerfällt leicht in H_2O und N_2O_3 , bzw. dessen weitere Zersetzungsprodukte.

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

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



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



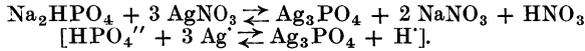
8. Phosphorsäure: H_3PO_4 , Phosphate¹⁾.

Die Phosphorsäure ist in wäßriger Lösung in Wasserstoffionen und $\text{H}_2\text{PO}_4'$, HPO_4'' und sehr wenig PO_4''' dissoziiert. Diese drei Arten von Anionen stehen miteinander im Gleichgewicht. Bei den Reaktionen der Phosphate kommen nur die dreiwertigen Anionen (PO_4''') in Betracht.

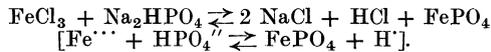
1) **Pyrophosphorsäure:** $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, **Pyrophosphate;** **Metaphosphorsäure:** HPO_3 , **Metaphosphate.**

Pyro- und Metaphosphorsäure zerfallen durch Wasser in H' -Ionen und in Anionen, deren Reaktionen von denen des Phosphatanions (PO_4''') abweichen.

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



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



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

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

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

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

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

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

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

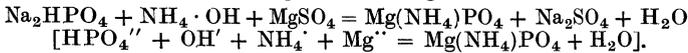
Die phosphorige Säure ist eine schwache zweibasische Säure; in ihrer wäßrigen Lösung sind vornehmlich die Ionen H^+ und $(\text{H}_2\text{PO}_3)'$ enthalten. Die phosphorige Säure scheidet aus Quecksilberchloridlösung allmählich weißes Quecksilberchlorür: Hg_2Cl_2 (Kalomel), aus Silbernitratlösung grauschwarzes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

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

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

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

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

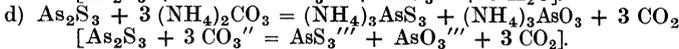
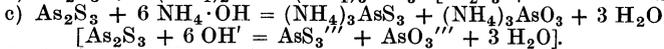
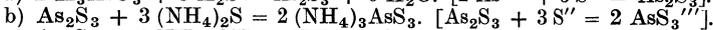
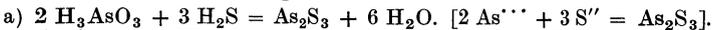


e) Salpetersäurehaltige *Ammoniummolybdatlösung* ruft im *Überschuß angewendet* in salpetersäurehaltiger Phosphat- oder Phosphorsäurelösung bei gewöhnlicher Temperatur allmählich einen gelben, körnig-kristallinen Niederschlag von *Ammoniumphosphomolybdät* hervor: $[(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 + 12\text{MoO}_3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

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

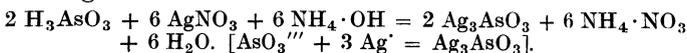
Die elektrolytische Dissoziation der arsenigen Säure ist nur sehr gering. In wäßriger Lösung verhält sie sich sowohl wie eine schwache dreibasische Säure: H_3AsO_3 , als auch wie eine schwache einbasische Säure: HAsO_2 . Die Lösung der arsenigen Säure scheint die Ionen H' und $\text{H}_2\text{AsO}_3'$ sowie H' und AsO_2' zu enthalten. Die arsenige Säure zerfällt leicht in H_2O und As_2O_3 . Die Alkaliarsenite erleiden durch Wasser eine hydrolytische Spaltung: alkalische Reaktion. Durch starke Säuren werden As''' -Ionen gebildet.

a) *Schwefelwasserstoff* ruft in der wäßrigen Lösung der arsenigen Säure und der Arsenite zunächst nur eine gelbe Färbung hervor; ein Zusatz von Salzsäure bewirkt jedoch sofortige Abscheidung von gelbem *Schwefelarsen*: $\text{As}_2\text{S}_3^a)$, unlöslich in Salzsäure, löslich in Schwefelammonium^{b)}, Ammoniak^{c)} und Ammoniumkarbonatlösung^{d)}.



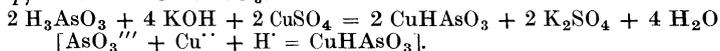
Salzsäure scheidet aus diesen Lösungen wieder gelbes Schwefelarsen aus.

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



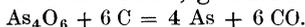
c) Kocht man die ammoniakalische Lösung des Silberarsenits längere Zeit, unter Ersatz des entweichenden Ammoniaks, so findet, unter Abscheidung von metallischem Silber, Bildung von *Arsensäure* statt. Das Filtrat liefert daher nach der Neutralisation mit Salpetersäure mit Silbernitratlösung einen rotbraunen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

d) *Kupfersulfatlösung* erzeugt nach vorsichtigem Zusatz von verdünnter Kalilauge einen gelblichgrünen Niederschlag von *Kupferarsenit*: CuHAsO_3 .

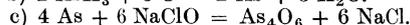
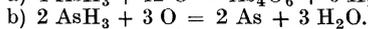
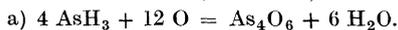


e) Erwärmt man eine salzsaure Lösung von Arsenigsäureanhydrid oder eines Arsenits auf einem blanken *Kupferbleche*, so entsteht ein grauer, stahlglänzender Fleck von *Arsenkupfer* (*Reinsche Reaction*).

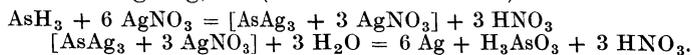
f) Wird der Dampf des Arsenigsäureanhydrids in einem Glühröhrchen über einen glühenden *Kohlesplitter* getrieben, so bildet sich ein braunschwarzer, glänzender Spiegel von *Arsen*.



g) Zink und verdünnte Schwefelsäure erzeugen (im Marshschen Apparate) *Arsenwasserstoff*: AsH_3 . Das entweichende, durch entwässertes Chlorcalcium getrocknete Gas verbrennt mit bläulichweißer Flamme zu Arsenigsäureanhydrid^{a)}. Kühlt man jedoch die Flamme durch Hineinhalten einer Porzellanschale ab, so beschlägt letztere mit einem braunschwarzen Flecke von *Arsen*^{b)}, der sich in Natriumhypochloritlösung leicht auflöst (Unterschied vom Antimon, s. S. 39).



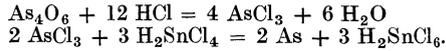
Kommt der durch chemisch reines (S-, As-, Sb- und P-freies) Zink und verdünnte Schwefelsäure (im Reagenzglase) erzeugte *Arsenwasserstoff* mit konz. Silbernitratlösung (1 : 1), von der ein Tropfen auf einen Streifen Filtrierpapier gebracht ist, in Berührung, so färbt sich der Tropfen nach kürzerer oder längerer (30 Minuten) Zeit gelb: $[\text{AsAg}_3 + 3 \text{AgNO}_3]$. Beim Befechten des gelben Fleckes mit einem Tropfen Wasser tritt Schwarzfärbung: Ag, ein (*Gutzeitsche Reaction*).



h) *Bettendorffsches Reagens*¹⁾ (3 Vol.) ruft in der salzsauren Lösung der arsenigen Säure oder der Arsenite (1 Vol.) nach

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

einstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur eine Braunfärbung, bzw. eine Abscheidung von braunen Flocken (*Arsen*) hervor.

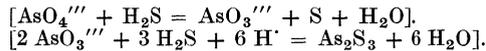


i) Über das Verhalten auf der *Kohle* s. S. 38.

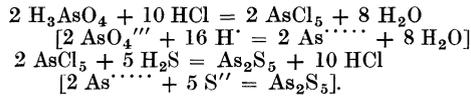
10. Arsensäure: H_3AsO_4 , Arsenate.

Die Arsensäure zeigt ein ähnliches Verhalten wie die Phosphorsäure (s. S. 47); sie ist als dreibasische Säure jedoch noch schwächer als jene.

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

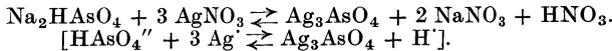


Wirkt Schwefelwasserstoff im raschen Strome auf Arsensäure ein, so entsteht As_2S_5 , jedoch ausschließlich nur, wenn die Lösung viel freie Salzsäure enthält und durch Eis abgekühlt wird.

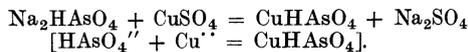


Leitet man Schwefelwasserstoff in der Wärme in stark salzsaure Arsensäurelösung oder in die saure Lösung von Arsenaten, so fällt ein Gemisch von Schwefel, Penta- und Trisulfid aus.

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

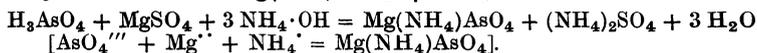


c) *Kupfersulfat* scheidet aus neutralen Arsenatlösungen blaugrünes *Kupferarsenat*: CuHAsO_4 , ab, löslich in Ammoniak und in Säuren. Saure Lösungen sind mit verdünntem Ammoniak zu überschiechten.



d) *Magnesiumsulfat* fällt aus ammoniakalischer, Chlorammonium enthaltender Lösung der Arsensäure oder der Arsenate sofort

oder nach einiger Zeit weißes, kristallinisches *Ammonium-Magnesiumarsenat*: $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{AsO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$.



Arsenige Säure oder Arsenite werden hierdurch *nicht* gefällt.

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

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

11. Borsäure: H_3BO_3 , Borate.

Die Borsäure ist eine sehr schwache Säure, deren Salze beim Auflösen hydrolytisch gespalten werden: alkalische Reaktion. Die Borsäure bildet unter Wasserabspaltung Polyborsäuren, z. B. $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$, dessen Anion $\text{B}_4\text{O}_7''$ bei den wichtigeren Boraten in Betracht kommt.

a) Versetzt man Borsäure mit *Alkohol* oder Borate mit *konz. Schwefelsäure* und *Alkohol* und zündet nach einiger Zeit den Alkohol an, so erscheint die Flamme beim Umrühren der Mischung, namentlich kurz vor dem Erlöschen, grün gefärbt. *Kupfersalze*, die ebenfalls die Flamme grün färben, sind zuvor durch Schwefelwasserstoff zu entfernen. Die Grünfärbung der Borsäureflamme wird bedingt durch Bildung von Borsäureäthyläther, zum Teil auch durch Borsäure, die sich verflüchtigt.

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

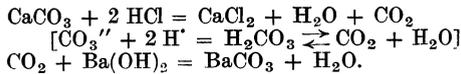
Verdampft man die salzsäurehaltige Borsäure- oder Boratlösung, nach Zusatz von etwas Oxalsäure und einigen Tropfen Curcumatinktur, im Wasserbade zur Trockne, so ist der Rückstand schön rot gefärbt. Alkohol und Äther lösen den gebildeten Farbstoff mit schön roter Farbe. Ammoniak färbt den Verdunstungsrückstand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

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

12. Kohlensäure: H_2CO_3 , Karbonate.

Die Kohlensäure ist nur eine schwache zweibasische Säure, die sehr leicht zu CO_2 und H_2O zerfällt. In wäßriger Lösung zerfällt sie in geringem Umfange in die Ionen H' und $[\text{HCO}_3]'$; der weitere Zerfall des Anions $[\text{HCO}_3]'$ in H' und $[\text{CO}_3]''$ ist außerordentlich gering.

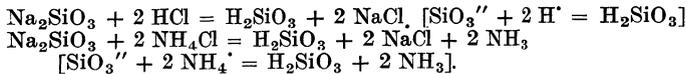
Salzsäure, Salpetersäure usw. treiben aus den Karbonaten bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erwärmen damit, unter Aufbrausen, *Kohlensäureanhydrid*: CO_2 , aus. Das entwickelte Gas ist geruchlos; beim Einleiten in *Kalk-* oder *Barytwasser* oder rasch mit einem durch Barytwasser befeuchteten Glasstab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



13. Kieselsäure: H_2SiO_3 , Silikate.

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

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

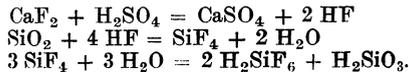


b) *Calcium-, Barium-, Blei- und Silbersalze* scheiden aus Alkalisilikatlösungen weiße Metallsilikate ab.

c) Schmilzt man eine geringe Menge Kieselsäure oder eines Silikates mit der *Phosphorsalzperle* (NaPO_3 , s. S. 23) am Platindrahte zusammen, so bleibt die Kieselsäure ungelöst und bewegt sich in der sonst klaren, glühenden Perle als undurchsichtiges Wölkchen — *Kieselsäureskelett* —



d) Wird eine kleine Probe eines feinst gepulverten Silikats mit einer Messerspitze voll Flußspat in einem Blei- oder Platintiegel gemischt und mit konz. Schwefelsäure gelinde erwärmt und hält man dicht über die Flüssigkeit einen Glasstab, an dem ein Wassertropfen hängt, so trübt sich dieser infolge Abscheidung von Kieselsäure.

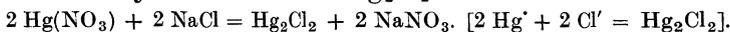


14. Chlorwasserstoffsäure: HCl, Chloride.

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

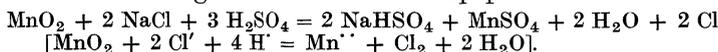
a) *Silbernitrat* veranlaßt eine weiße, käsige, am Licht violett werdende Fällung von *Chlorsilber*: AgCl. Dieser Niederschlag ist unlöslich in Salpetersäure, löslich in Ammoniak-, Ammoniumkarbonat-, Cyankalium- und Natriumthiosulfatlösung (vgl. S. 33).

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

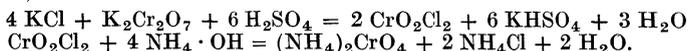


c) *Bleiacetat* fällt weißes, kristallinisches, in kaltem Wasser schwer lösliches, in viel kochendem Wasser lösliches *Chlorblei*.
(C₂H₃O₂)₂Pb + 2 NaCl = PbCl₂ + 2 C₂H₃NaO₂. [Pb'' + 2 Cl' = PbCl₂].

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



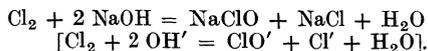
e) Mit *Kaliumdichromat* (1 Teil) und *konz. Schwefelsäure* (3 Teile) in einer Retorte destilliert, liefern die Chloride (1 Teil) ein dunkel rotbraunes, öliges Destillat von *Chromylchlorid*: CrO₂Cl₂; fügt man zu dem Destillate Ammoniak im Überschusse, so löst sich das Chromylchlorid mit gelber Farbe zu *Ammoniumchromat*: (NH₄)₂CrO₄ (Unterschied von den Bromiden und Jodiden).



15. Unterchlorige Säure: HClO, Hypochlorite.

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

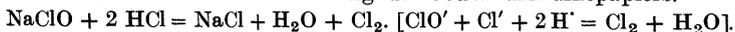
Die *Hypochlorite* sind gewöhnlich infolge ihrer Bereitungsweise: Einwirkung von Chlor auf basische Hydroxyde, mit den entsprechenden *Chloriden* gemengt, z. B.:



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

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

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

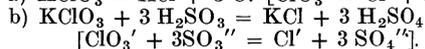
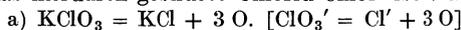


d) *Lackmus*- und *Indigolösung* werden allmählich entfärbt.

16. Chlorsäure: HClO_3 , Chlorate.

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

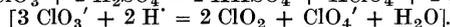
a) *Silbernitrat* ruft keine Fällung hervor, wird das Chlorat jedoch vorher geglüht^{a)} oder in Lösung durch schweflige Säure reduziert^{b)}, so wird durch das hierdurch gebildete Chlorid Chlorsilber: AgCl , gefällt.



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



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



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

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

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



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

17. Überchlorsäure: HClO_4 , Perchlorate.

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

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

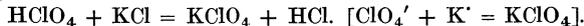


b) *Salzsäure*, *schweflige Säure* und *Schwefelwasserstoff* wirken auf die Überchlorsäure und die Perchlorate nicht ein.

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

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

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



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

g) Auf *Kohle* erhitzt, verpuffen die Perchlorate.

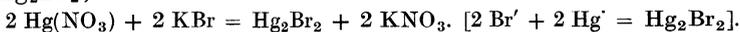
18. Bromwasserstoff: HBr, Bromide.

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

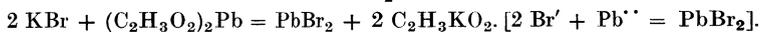
a) *Silbernitrat* fällt gelbliches, in Salpetersäure unlösliches, in Ammoniak schwerer als Chlorsilber lösliches *Bromsilber*; von Ammoniumcarbonatlösung wird das Bromsilber sehr wenig, von Natriumthiosulfat- und Cyankaliumlösung leicht gelöst (vgl. S. 33).



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



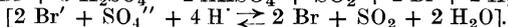
c) *Bleiacetat* fällt weißes, kristallinisches, in Wasser sehr schwer lösliches *Bromblei*: PbBr_2 .



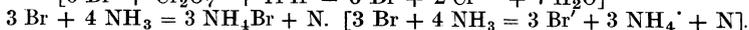
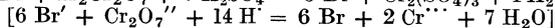
d) *Chlorwasser* scheidet aus Bromiden freies *Brom* aus, das sich in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform mit braunroter Farbe löst. Ein Überschuß des Chlorwassers verwandelt das Brom in weingelbes *Chlorbrom* (BrCl).



e) *Mangansuperoxyd* und *konz. Schwefelsäure*, ebenso *konz. Salpetersäure* und *konz. Schwefelsäure* machen aus den Bromiden *Brom* frei, kenntlich am Geruch, der braunen Farbe und an der Bläunung von Jodkaliumstärkepapier.



f) Mit *Kaliumdichromat* und *konz. Schwefelsäure* destilliert, liefern die Bromide ein braunes, chromfreies Destillat von *Brom*; auf Zusatz von Ammoniak verschwindet daher die Färbung (vgl. 14 e, S. 54).



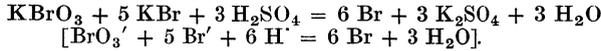
19. Bromsäure: HBrO_3 , Bromate.

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

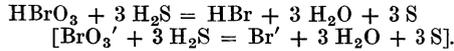
a) *Silbernitrat* scheidet weißes, in Salpetersäure schwer, in Ammoniak leicht lösliches *Silberbromat*: AgBrO_3 , ab.

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

c) Verdünnte *Schwefelsäure*, *Salzsäure* und *Salpetersäure* scheiden aus Bromatlösung bei Gegenwart von Bromkalium Brom aus.



d) Reduktionsmittel, z. B. *Schwefelwasserstoff* in saurer Lösung, führen in Bromide über (vgl. 21 c, S. 58).



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



f) Auf der Kohle erhitzt, verpuffen die Bromate.

20. Jodwasserstoff: HJ, Jodide.

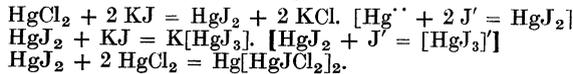
Die Jodwasserstoffsäure ist eine starke einbasische Säure, die in wäßriger Lösung die Ionen H' und J' in beträchtlichem Umfang enthält.

a) *Silbernitrat* scheidet gelbes, in Salpetersäure, in Ammoniak und in Ammoniumkarbonatlösung unlösliches, in Natriumthiosulfat- und in Cyankaliumlösung lösliches (vgl. S. 33)
Jodsilber: AgJ, ab.

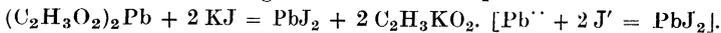


b) *Mercuronitratlösung* fällt grüngelbes, in überschüssiger Jodkaliumlösung unter Abscheidung von Quecksilber farblos lösliches *Quecksilberjodür*: Hg₂J₂ (vgl. S. 32).

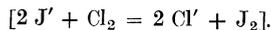
c) *Quecksilberchlorid* scheidet scharlachrotes, in einem Überschuß von Jodkalium- und von Quecksilberchloridlösung farblos lösliches *Quecksilberjodid*: HgJ₂, ab.



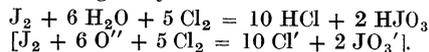
d) *Bleiacetat* fällt gelbes *Jodblei* PbJ₂.



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



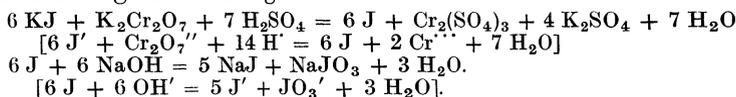
Durch einen Überschuß von Chlorwasser wird die violette Lösung entfärbt infolge Oxydation des Jods zu farbloser Jodsäure.



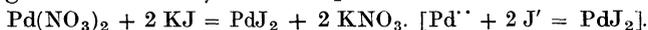
f) *Mangansuperoxyd* und *Schwefelsäure*, *Bromwasser*, *Eisenchlorid*, *konz. Salpetersäure*, *konz. Schwefelsäure* scheiden aus den Jodiden *freies Jod* ab, kenntlich an der violetten Farbe des Dampfes, der Blaufärbung eines mit diesem Dampfe in Berührung gebrachten feuchten Stärkepapiers oder der Blaufärbung der Stärkelösung, welche der jodhaltigen, mit Wasser verdünnten

Mischung zugefügt wird, sowie endlich an der Violettfärbung von Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, die mit der jodhaltigen Mischung geschüttelt werden.

g) Mit *Kaliumdichromat* und *konz. Schwefelsäure* destilliert, liefern die Jodide nur freies *Jod*; das Destillat wird daher durch überschüssige Natronlauge entfärbt.



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



21. Jodsäure: HJO_3 , Jodate.

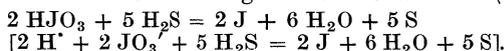
Die Jodsäure ist eine einbasische, in wäßriger Lösung die Ionen H' und JO_3' liefernde Säure.

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

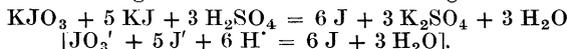


b) *Chlorbarium*, *Bleiacetat* und *Mercuronitrat* erzeugen weiße, in Wasser wenig lösliche Niederschläge.

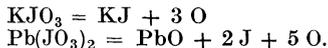
c) *Schwefelwasserstoff* und *schweflige Säure* scheiden, in *geringer Menge* der Lösung der Jodsäure oder der angesäuerten Lösung der Jodate zugesetzt, *Jod* ab; auf Zusatz eines Überschusses dieser Reduktionsmittel verschwindet das abgeschiedene Jod wieder (vgl. 3, a S. 44).



d) Bei Gegenwart von *Jodkalium* wird durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure usw. *Jod* abgeschieden: Braunfärbung; Blaufärbung auf Zusatz von Stärkelösung.



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



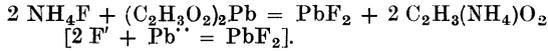
f) Auf Kohle erhitzt, verpuffen die Jodate.

22. Fluorwasserstoff: HF, Fluoride.

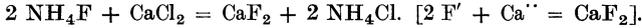
Die Fluorwasserstoffsäure: HF, ist eine mäßig starke Säure, in deren wäßriger Lösung ein Gleichgewicht besteht nach $2 \text{ HF} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{F}_2$, so daß darin die Ionen HF_2' , F_2'' und F' , neben H' -Ionen auftreten können.

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

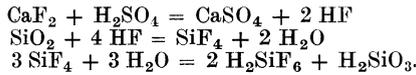
b) *Bleiacetat* fällt weißes, in Salpetersäure lösliches *Fluorblei*: PbF_2 .



c) *Chlorbarium* fällt weißes, in Salzsäure lösliches *Fluorbarium*: BaF_2 ; *Chlorcalcium* scheidet gallertartiges, in verdünnten Mineralsäuren schwierig lösliches *Fluorcalcium*: CaF_2 , ab.



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

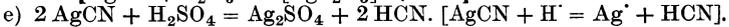
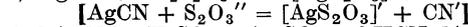
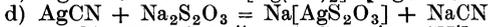
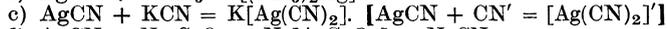
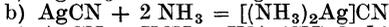
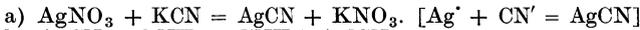


23. Cyanwasserstoff: HCN, Cyanide.

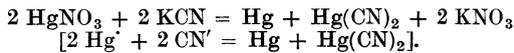
Der Cyanwasserstoff und die Cyanide bilden in wäßriger Lösung einwertige Anionen CN' , die in ihrem Verhalten, namentlich gegen Silberionen, viel Ähnlichkeit mit dem der Halogene zeigen.

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

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

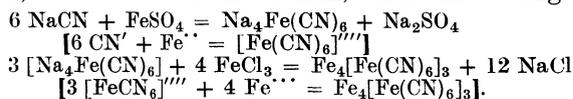


b) *Mercuronitrat* scheidet, besonders in der Wärme, graues *Quecksilber* ab.

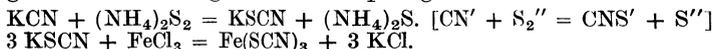


c) *Bleiacetat* fällt weißes, in Salpetersäure lösliches *Cyanblei*: $\text{Pb}(\text{CN})_2$.

d) Fügt man zu einer cyanwasserstoffhaltigen oder cyanidhaltigen Lösung zunächst Natronlauge, dann Eisenvitriollösung, hierauf, nach gelindem Erwärmen, etwas Eisenchlorid und endlich Salzsäure im Überschusse, so verbleibt ein blauer Niederschlag von *Berlinerblau*: $\text{Fe}_7(\text{CN})_{18}$, während das zunächst gefällte Eisenoxyduloxyd, besonders beim Erwärmen, wieder in Lösung geht.



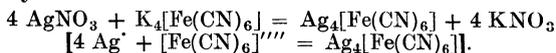
e) Mit *gelbem Schwefelammonium* im Wasserbade eingedampft, liefern die Cyanide *Rhodanide*; letztere kennzeichnen sich durch die blutrote Färbung, die Eisenoxydsalze in der mit Salzsäure angesäuerten Lösung des Verdampfungsrückstandes hervorrufen.



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

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

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



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

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

d) *Eisenoxydsalze* scheiden *Berlinerblau*: $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, ab (s. S. 27).

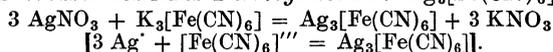
e) *Eisenoxydulsalze* rufen, wenn sie frei von Eisenoxydsalzen sind, einen weißen, jedoch sich bald blaufärbenden Niederschlag hervor: $\text{FeK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, bzw. $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

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

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

a) *Silbernitrat* fällt braungelbes, in verdünnter Salpetersäure unlösliches, in Ammoniak- und in Cyankaliumlösung, sowie

in einem siedenden Gemisch gleicher Raumteile konz. Schwefelsäure und Wasser lösliches *Ferricyansilber*: $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.



b) *Bleiacetat* ruft keine Fällung hervor; auf Zusatz von Ammoniak findet Abscheidung von gelbbraunem *Basisch-Ferricyanblei* statt.

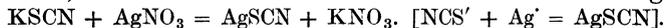
c) *Kupfersulfat* fällt grünelbes *Ferricyankupfer*: $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

d) *Eisenoxydsalze* scheiden *Turnbullsblau* ab (vgl.S. 26 und 27); *Eisenoxydsalze* verursachen nur eine braunrote Färbung.

26. Rhodanwasserstoff: NCSH, Rhodanide.

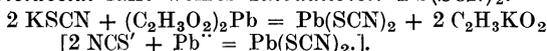
Der Rhodanwasserstoff und die wasserlöslichen Rhodanide bilden in wäßriger Lösung farblose, einwertige Ionen NCS' .

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



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

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



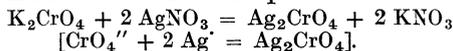
c) *Eisenoxydsalze* bewirken eine blutrote, durch verdünnte Mineralsäure nicht verschwindende, meist beim Schütteln mit Äther in letzteren übergende Färbung: sehr komplex zusammengesetzte Verbindungen.

d) *Eisenoxydsalze* rufen, wenn sie frei von Eisenoxydsalzen sind, keine Färbung hervor.

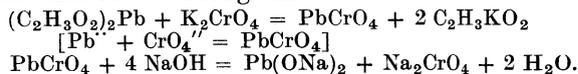
27. Chromsäure: H_2CrO_4 , Chromate.

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

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



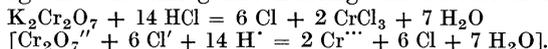
b) *Bleiacetat* scheidet gelbes, in Salpetersäure und in Natronlauge lösliches *Bleichromat*: PbCrO_4 , ab. Mit *Kalkwasser* gekocht, nimmt dieser Niederschlag infolge der Bildung von *Basisch-Bleichromat* eine rote Färbung an.



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

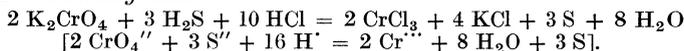
d) *Mercuronitrat* scheidet ziegelrotes, in erwärmter Salpetersäure lösliches *Mercurchromat*: Hg_2CrO_4 , ab.

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

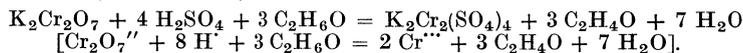


f) *Wasserstoffsperoxyd* ruft, im Überschuß angewendet, in sehr *verdünnter* Chromsäurelösung oder Chromatlösung, die mit Schwefelsäure angesäuert ist, eine tief blaue Färbung hervor; beim Schütteln mit Äther wird letzterer intensiv blau gefärbt (H_3CrO_8).

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



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



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

28. Ameisensäure: CH_2O_2 , Formiate.

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

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

c) *Silbernitrat* wird beim Erwärmen geschwärzt.

d) Versetzt man eine Lösung von Ameisensäure mit 0,2 g Resorcin und unterschichtet mit 5 cm³ konz. Schwefelsäure, so entsteht oberhalb der Schwefelsäureschicht ein orangefarbener Ring (s. auch Weinsäure und Oxalsäure).

e) Versetzt man 10 cm³ einer verdünnten Ameisensäurelösung mit 5 cm³ 25 proz. Salzsäure und gibt unter Abkühlung 0,4 g Magnesiumspäne in kleinen Anteilen hinzu, so entsteht Formaldehyd. Nach zweistündiger Einwirkung des Magnesiums destilliert man 5 cm³ ab, versetzt das Destillat mit 2 cm³ Milch

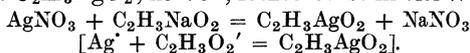
und 7 cm³ 25 proz. Salzsäure, die auf 100 cm³ 0,2 cm³ einer 10proz. Eisenchloridlösung enthält, und erhitzt eine Minute lang zum Sieden.

War Ameisensäure vorhanden, so färbt sich die Mischung violett.

29. Essigsäure: C₂H₄O₂, Acetate.

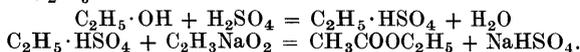
Die Essigsäure und die Acetate liefern in wäßriger Lösung einwertige Anionen C₂H₃O₂'.

a) *Silbernitrat* ruft nur in konzentrierter Lösung der Essigsäure und der Acetate eine weiße, kristallinische Fällung von *Silberacetat*: C₂H₃AgO₂, hervor; letzteres ist in viel Wasser löslich.

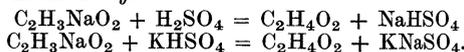


b) *Eisenchlorid* ruft in der Lösung der *neutralen* Acetate eine dunkelrote Färbung hervor, die auf Zusatz von Salzsäure verschwindet. Beim Kochen wird die dunkelrote Lösung entfärbt, indem sich *Basisch-Ferriacetat* als braunroter Niederschlag abscheidet (s. S. 27).

c) Mit *konz. Schwefelsäure* und *etwas Alkohol* erwärmt, entwickelt sich aus den Acetaten der Geruch nach *Essigester*: CH₃COOC₂H₅.



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



e) *Arsenigsäureanhydrid* mit vollständig entwässertem Acetat und etwas wasserfreiem Natriumkarbonat im Glühröhrchen erhitzt, erzeugt giftiges *Kakodyloxyd* (Tetramethyldiarsin-oxyd): As₂(CH₃)₄O, kenntlich an dem heftigen, unangenehmen Geruche.

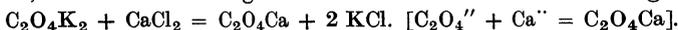
f) Beim Glühen werden die Acetate meist ohne oder doch nur unter geringer Abscheidung von Kohle zersetzt; unter Entwicklung von Aceton: C₃H₆O, zum Teil auch von Essigsäure, verbleiben hierbei Karbonate, Oxyde oder Metalle als Rückstand.

30. Oxalsäure: C₂H₂O₄, Oxalate.

Die Oxalsäure und die wasserlöslichen Oxalate bilden in wäßriger Lösung ein- und zweiwertige Anionen [C₂HO₄]', bzw. [C₂O₄]''. Die Oxalsäure zeigt, namentlich mit drei- und mehrwertigen Metallen, große Neigung zur Komplexbildung.

a) *Lösliche Calciumsalze* fallen aus wässriger, essigsaurer oder ammoniakalischer Lösung der Oxalsäure und der Oxalate weißes

Calciumoxalat: $C_2O_4Ca + H_2O$, löslich in Salzsäure und Salpetersäure, unlöslich in Essigsäure und in Ammoniumsalzlösung.



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

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

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

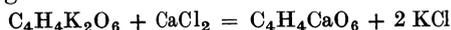


e) Beim Glühen werden die Oxalate unter Entwicklung von Kohlenoxyd, meist ohne erhebliche Schwärzung, in Karbonate verwandelt; einige Oxalate hinterlassen hierbei auch Metalloxyd oder Metall als Rückstand.

31. Weinsäure: $C_4H_6O_6$, Tartrate.

Die Weinsäure und die Tartrate bilden in wäßriger Lösung ein- und zweiwertige Anionen $[C_4H_5O_6]'$, bzw. $[C_4H_4O_6]''$.

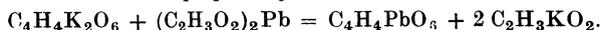
a) *Lösliche Calciumsalze* verursachen in Weinsäurelösung keine Fällung; letztere tritt jedoch ein, sobald die Weinsäure durch eine Base, z. B. Ammoniak, gesättigt wird. Die löslichen Tartrate geben daher mit Calciumsalzen direkt Fällungen von weißem *Calciumtartrat*: $C_4H_4CaO_6$. Das Calciumtartrat ist fast unlöslich in Wasser, im amorphen Zustande dagegen löslich in Essigsäure, Chlorammoniumlösung, sowie kohlensäurefreier Kali- und Natronlauge.



b) *Kalkwasser* scheidet, wenn überschüssig zugesetzt, schon bei gewöhnlicher Temperatur *Calciumtartrat*: $C_4H_4CaO_6$, ab.

c) *Chlorkalium*-, geeigneter noch *Kaliumacetatlösung*, scheidet aus Weinsäurelösung oder der mit Essigsäure angesäuerten Lösung eines Tartrats sofort oder nach einiger Zeit weißes, kristallinisches *saures Kaliumtartrat*: $C_4H_5KO_6$, ab. In sehr verdünnten Lösungen tritt keine Fällung ein; Reiben der Gefäßwände, sowie Zusatz von Alkohol, befördern die Abscheidung.

d) *Bleiacetat* fällt weißes, in Salpetersäure und in Ammoniak lösliches *Bleitratrat*: $C_4H_4PbO_6$.



e) *Silbernitrat* scheidet aus der Lösung der Tartrate, nicht dagegen aus der der freien Weinsäure, weißes, in Salpetersäure und in Ammoniak lösliches *Silbertartrat*: $C_4H_4Ag_2O_6$, ab. Filtriert man den Silberniederschlag ab, löst ihn in wenig Ammoniak und stellt das Reagenzglas in ein siedendes Wasserbad, so scheidet sich metallisches Silber, oft in Form eines Spiegels, ab.

f) Beim Erhitzen scheiden Weinsäure und die Tartrate, unter Entwicklung eines charakteristischen Geruches nach Caramel, Kohle ab.

g) Versetzt man eine weinsäurehaltige Lösung mit 0,2 g *Resorcin* und unterschichtet mit 5 cm³ konz. *Schwefelsäure*, so tritt beim vorsichtigen Erwärmen der *Schwefelsäure* etwas unterhalb der Berührungsfläche ein violetter Ring auf; Ameisensäure und Oxalsäure liefern ebenfalls Farbringe. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Ameisensäure und Oxalsäure liegen die entstehenden Farbringe oberhalb des Weinsäureringes in der wäßrigen Schicht und zwar zuoberst der orangefarbene Ring der Ameisensäure, darunter der blaue Ring der Oxalsäure. Die Gegenwart von *Nitrat* und *Nitrit* in nicht zu großer Menge stört den Nachweis der Weinsäure nicht, größere Mengen müssen zuvor durch Reduktion mit Zink und verdünnter Schwefelsäure entfernt werden. Die Gegenwart von Jodiden macht die Reaktion unbrauchbar.

Zweite Abteilung.

**Methode der qualitativen Untersuchung von
Substanzen,**

in welchen enthalten sind:

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

Bei der Ausführung einer qualitativen Analyse suche man sich zunächst durch eine Vorprüfung über die Natur der be-

treffenden Substanz zu orientieren. Die Resultate dieser Vorprüfung sind in den meisten Fällen geeignet, Anhaltspunkte und Fingerzeige für die Ausführung der eigentlichen Analyse zu liefern. Liegen Lösungen zur Untersuchung vor, so dampfe man einen kleinen Teil davon bei mäßiger Wärme ein und verwende den trockenen Rückstand zur Vorprüfung.

Vorprüfung.

1. Prüfung im Glühröhrchen.

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

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

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

c) Entwicklung von Dämpfen:

α) *Farblose Dämpfe* sind mit feuchtem Lackmuspapier auf ihre Reaktion zu prüfen; *Sauerstoff* (Superoxyde, Chlorate, Quecksilberoxyd) ist durch Entflammung eines glimmenden dünnen Spans zu kennzeichnen.

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

γ) *Violette Dämpfe*: Jod.

d) Geruch:

α) *Nach Ammoniak*: Ammoniaksalze, Cyanverbindungen.

β) *Nach schwefliger Säure*: Sulfide, Sulfite und evtl. auch Sulfate.

γ) *Nach Knoblauch*: Arsenverbindungen.

δ) *Nach Cyan*: Cyanverbindungen.

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

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

Lösungen sind zuvor auf dem Wasserbade zur Trockne einzudampfen.

α) Weißes Sublimat: Mercurio-, Mercurisalze, Ammoniak-salze, Arsenigsäureanhydrid, Antimonoxyd. Das Sublimat werde mit Natronlauge befeuchtet. *Mercuriosalz:* Schwärzung; *Mercurisalz:* gelbrote Färbung; *Ammoniaksalz:* Ammoniak-entwicklung; *Arsenigsäureanhydrid* und *Antimonoxyd* erleiden kaum eine Veränderung (weitere Kennzeichnung erfolgt auf der Kohle).

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

γ) Rotgelbes Sublimat: Antimonsulfid (in Salzsäure und Schwefelammonium löslich); basische *Quecksilbersalze* (Schwefelammonium schwärzt).

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

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

2. Prüfung auf der Kohle (Kohlesodastäbchen).

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

α) Metallkörner.

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

Blei: weiß, duktil; gelber Beschlag.

Wismut: weiß, spröde; gelber Beschlag.

Zinn: weiß, duktil; weißer Beschlag.

Silber: weiß, duktil; kein Beschlag.

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

Antimon: weiß, häufig von einem Kristallnetz (Sb_2O_3) umgeben, spröde; starker weißer Beschlag, in der Lötrohrflamme verschwindend¹⁾.

Gold: gelb, duktil; kein Beschlag.

Kupfer: rote, duktile Metallfitter; kein Beschlag.

β) Graue, ungeschmolzene Massen, ohne Beschlag.

Platin, Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel.

γ) Beschläge ohne Metallkorn.

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

Cadmium: braunroter Beschlag (Pfaueauge).

δ) Weder Metallkorn, noch Beschlag.

Arsen: Knoblauchgeruch.

Quecksilber.

ε) Weiße, ungeschmolzene Massen (Erden).

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

Tonerde: blaue Massen²⁾; *Magnesia*: fleischfarbene Massen;

Calcium-, *Barium-* und *Strontiumverbindungen*: graue Massen.

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

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

ζ) Farbe der Schmelze.

Grüne Schmelze: Chromverbindungen.

Gelbe bis braune Schmelze (Hepar): schwefelhaltige Verbindungen; auf einer Silbermünze zu prüfen (s. S. 43).

¹⁾ Bei Anwendung von Natriumkarbonat tritt meist nur ein starker weißer Beschlag auf; durch Schmelzen mit Cyankalium kann dagegen leicht ein Metallkorn erhalten werden.

²⁾ Diese Reaktion ist allein jedoch nicht beweisend, da auch manche Silikate und Phosphate, sowie auch Borate und Arsenate unter obigen Bedingungen blaue Massen liefern können.

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

Prüfung am Kohlesodastäbchen.

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

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

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

3. Prüfung in der Phosphorsalzperle.

Ein wenig Natrium-Ammoniumphosphat werde am Öhre eines dünnen Platindrahtes zunächst in dem untersten Teil des Flammensaumes, schließlich in der Flammenspitze bis zum ruhigen

Schmelzen erhitzt, alsdann eine sehr kleine Menge der zu untersuchenden Substanz an die aus Natriummetaphosphat: NaPO_3 , bestehende klare Perle (s. S. 23) gebracht, letztere alsdann in der Oxydationsflamme, und nachdem die hierbei auftretenden Erscheinungen beobachtet sind, schließlich in der reduzierenden Flamme (mittels des Lötrohres) anhaltend erhitzt. Durch Zusatz von etwas Stanniol wird die Reduktion sehr erleichtert.

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

a) Färbung in der Oxydationsflamme.

- Farblos:* Zink, Cadmium, Blei, Wismut, Antimon, Zinn, die alkalischen Erden und Erdmetallsalze (bei starker Sättigung häufig trübe), Molybdän, Wolfram, Tantal, Niob, Titan.
- Gelb:* Eisenoxyd (in der Hitze rotgelb, in der Kälte gelb bis farblos), Nickel (ähnlich wie Eisen), Uran (beim Erkalten gelbgrün), Cer, Vanadin.
- Grün:* Kupfer (blaugrün), Chrom, Uran (jedoch nur in der Kälte, und zwar gelbgrün).
- Blau:* Kobalt, Kupfer (besonders nach dem Erkalten).
- Violett:* Mangan, Didym.

β) Färbung in der Reduktionsflamme.

- Farblos:* Die alkalischen Erden und Erdmetallsalze (bei starker Sättigung häufig trübe), Mangan, Zinn, Cer.
- Gelb:* Eisenoxyd (in der Hitze), Titan (in der Hitze).
- Grün:* Chrom, Uran, Vanadin, Molybdän.
- Blau:* Kobalt, Wolfram (besonders auf Zusatz von etwas Stanniol), Niob (blauviolett).
- Violett:* Titan, Niob, Didym.
- Rot:* Kupfer (trübe, undurchsichtig); Titan, Niob, Wolfram und Didym bei Gegenwart von Eisen.
- Grau, } Cadmium, Silber, Blei, Wismut, Antimon, Zink,*
trübe: } Nickel (besonders auf Zusatz von Stanniol).

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

Die Phosphorsalzperle dient ferner zum Nachweise der *Kieselsäure* und der *Silikate*. Kieselsäure wird von der glühenden Phosphorsalzperle nicht gelöst, sondern bewegt sich in derselben als ein durchscheinendes Wölkchen — *Kieselsäureskelett* —. In gleicher Weise verhalten sich die Silikate, da aus

ihnen Kieselsäure in der schmelzenden Phosphorsalzperle ausgeschieden wird.

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

4. Färbung der Flamme.

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

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

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

5. Verhalten beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure.

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

a) Farblose Gase oder Dämpfe.

1. Stechend riechend, Nebel bildend, Wasser nicht trübend — *Chlorwasserstoff*.
2. Stechend riechend, an der Luft Nebel bildend, Wasser am Glasstab trübend — *Siliciumfluorid* aus *Fluoriden*.
3. Fast farblose Dämpfe; auf Zusatz von Ferrosulfat oder von metallischem Kupfer rot werdend — *Salpetersäure*.

4. Geruchlos, Barytwasser am Glasstab trübend — *Kohlendioxyd* aus *Karbonaten* (evtl. auch von *Oxalaten* und anderen *organischen Säuren* herrührend).
5. Geruchlos, mit blauer Flamme brennbares Gas — *Kohlenoxyd* aus *Oxalaten* und *Formiaten*, *einfachen* und *komplexen Cyaniden*.
6. Nach bitteren Mandeln riechend — *Cyanwasserstoff* aus *Cyaniden*.
7. Nach brennendem Schwefel riechendes Gas, das Jodstärkepapier bläut, — *Schwefeldioxyd* aus *Sulfiten*; bei gleichzeitiger Schwefelabscheidung aus *Thiosulfaten* und *Rhodaniden*. Das Gas kann auch aus der zugesetzten Schwefelsäure durch reduzierende Substanzen entstehen.
8. *Schwefelwasserstoff*, Bleipapier schwärend, aus *Sulfiden*.

b) Gefärbte Gase oder Dämpfe.

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

Chromylchlorid, aus Chromaten bei Gegenwart von Chloriden.

Salpetrigsäureanhydrid, *Stickstoffdioxyd*, aus Nitriten oder Nitraten.

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

Chlordioxyd, beim Erhitzen explodierend, aus Chloraten.

Violett: *Jod*, aus Jodiden.

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

6. Prüfung auf Fluor.

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

b) Eine Probe der feingepulverten Substanz werde in einem trockenen Reagenzglas mit der 5—6fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure erwärmt. Bei Gegenwart eines Fluormetalls findet eine Entwicklung von Gasblasen statt, die große Ähnlichkeit mit Öltröpfchen zeigen. Das entwickelte Gas, welches sich langsam an den Wandungen des Reagenzglases emporzieht, ruft auf einem eingesenkten, mit Wasser befeuchteten Glasstab einen weißen Überzug von ausgeschiedener Kieselsäure hervor. Über den Nachweis von Fluor in Silikaten s. S. 95.

7. Prüfung auf Kieselsäure.

a) In der Phosphorsalzperle (s. S. 71). Nicht immer eindeutig! Dann nach b).

b) Durch die Wassertropfenprobe s. unter Kieselsäure d) (s. S. 53).

8. Prüfung auf Cyanverbindungen ¹⁾.

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

Entsteht eine blutrote ²⁾ Färbung, so sind *Rhoda*nverbindungen zugegen; tritt eine blaugrüne Färbung oder beim Stehen ein blauer Niederschlag ³⁾ auf, so sind *einfache* oder *komplexe Eisen-Cyan-*

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

²⁾ Die Eisenrhodanidfärbung verschwindet bei längerem Kochen der Flüssigkeit nicht, bezüglich kehrt wieder auf erneuten Zusatz von Eisenchloridlösung (Unterschied von gelöstem Jod). Beim Schütteln mit Äther geht sie *meist* in letzteren über.

³⁾ Sollte auf Zusatz der Salzsäure und darauffolgendes Erwärmen keine Klärung obiger Mischung eintreten, bezüglich durch Salzsäure eine die Blaufärbung verdeckende Ausscheidung (Schwefelantimon usw.) erfolgen, so filtriere man den Niederschlag ab, wasche ihn etwas mit Wasser aus und koche ihn mit Sodalösung. Nach dem *vollständigen*

verbindungen vorhanden. Sind Rhodanide neben Cyanverbindungen zugegen, so lasse man die salzsaure, tiefrot gefärbte Flüssigkeit absetzen, filtriere und wasche das Filter mit Wasser aus. Das bei Gegenwart von Cyanverbindungen gebildete Berlinerblau bleibt dann als blauer Anflug auf dem Filter zurück.

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

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

a) Teil I. *Ferrocyanide*: Eisenchlorid, der alkalischen Flüssigkeit (F) zugesetzt, ruft nach dem Ansäuern mit Salzsäure¹⁾ einen blauen Niederschlag hervor²⁾.

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

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

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

Erkalten und einigem Stehen filtriere man, versetze das Filtrat hierauf von neuem mit einigen Tropfen Ferrosulfatlösung, sowie etwas Eisenchloridlösung und schließlich mit Salzsäure im Überschuß (vgl. oben).

¹⁾ S. Anmerkung 3) auf vor. Seite.

²⁾ Da die *Ferricyanide*, sowie auch die *Cyanide*, bei Gegenwart von Ferrosalzen und anderer leicht oxydierbarer Stoffe, beim Kochen mit Natronlauge häufig ganz oder teilweise in Ferrocyanide verwandelt werden, so prüfe man, wenn es angeht, das ursprüngliche Untersuchungsmaterial noch durch direktes Anschütteln mit einem Gemisch von Salzsäure und Eisenchloridlösung auf *Ferrocyanid*: Blaufärbung, bezüglich mit einem Gemisch von Salzsäure und frisch bereiteter Eisenchlorürlösung auf *Ferricyanid*: sofortige Blaufärbung. *Berlinerblau* und *Turnbulls Blau* werden durch Natronlauge unter Bildung von Ferrocyanatnatrium zersetzt und hierdurch entfärbt. Über den *Nachweis der Cyanide bei Gegenwart von Ferrosalzen* s. unten.

beschriebene Berlinerblaureaktion an. Blaufärbung oder blauer Niederschlag zeigt *Cyanide* an.

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

Bei Gegenwart von *Ferrosalzen* und bei *Abwesenheit* von *Rhodaniden* führe man den Nachweis der Cyanide in der Weise, daß man eine Probe des ursprünglichen Untersuchungsmateriales mit Ammoniak und überschüssigem *gelbem* Schwefelammonium eindampft, den Verdampfungsrückstand mit Wasser auszieht, den filtrierten Auszug mit Salzsäure erwärmt und mit Eisenchloridlösung versetzt: Rotfärbung, vgl. S. 61c.

Eigentliche Analyse.

I. Auflösung oder Aufschließung der Substanz.

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

1. Oxyde, Salze usw.

(Gewöhnliche Art der Auflösung.)

a) Eine erbsengroße Menge der Substanz werde in einem Reagenzglase mit etwa 1–1,5 cm³ *Wasser* geschüttelt und, falls nicht sofortige Lösung eintritt, damit gekocht. Wird auf die eine oder die andere Weise eine vollständige Auflösung erzielt, so behandle man 2–3 g der zu untersuchenden Substanz in der gleichen Weise und prüfe die Lösung nach II (S. 84).

b) War durch Kochen mit *Wasser* keine Lösung erzielt, so füge man zu der gleichen Probe etwas *Salzsäure* und erhitze nötigenfalls abermals zum Kochen. Findet hierbei eine vollständige Lösung statt, so behandle man 2–3 g der zu untersuchenden Substanz in der gleichen Weise und prüfe die Lösung nach Gruppe B (Tab. I). Flüchtige Säuren werden hierbei entweichen:

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

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

Cyanwasserstoff: am Geruch nach Bittermandelöl, sowie durch die Vorproben (S. 74) zu erkennen.

Schweflige Säure: am Geruch und an der Bläuung von Jodsäurestärkepapier zu erkennen (s. S. 44).

Chlor, Brom, Jod können ebenfalls unter Umständen entweichen; durch Farbe, Geruch usw. leicht zu erkennen.

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

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

Besteht das Ungelöste im wesentlichen nur aus Schwefel, so ist die Substanz als gelöst zu betrachten. Ist somit durch verdünnte Salpetersäure eine vollständige Lösung der zu untersuchenden Substanz bewirkt worden, so behandle man 2–3 g davon in der gleichen Weise, *dampfe alsdann die erzielte Lösung auf ein kleines Volum ein*, verdünne den hierdurch von *Salpetersäureüberschuß möglichst befreiten Rückstand* mit Wasser und untersuche diese Lösung nach Gruppe A. (S. 87). Eine durch den Wasserzusatz etwa eintretende Trübung ist zuvor durch Erwärmen, nötigenfalls unter nochmaligem Zusatz von wenig Salpetersäure, zu beseitigen.

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

Wird auch durch Königswasser *keine vollständige Lösung* erzielt,

die Abscheidung eines gelben oder grauen, zusammengeballten Rückstandes deutet auch hier auf das Vorhandensein eines Schwefelmetalls hin. Sollte dieser abgeschiedene Schwefel noch andere Substanzen einschließen, so wasche man ihn aus, verflüchtige ihn nach dem Trocknen durch Erhitzen auf einem Porzellanscherben und behandle den Rückstand abermals mit Königswasser. Die hierdurch noch erzielte Lösung füge man zu der früher erhaltenen, das etwa ungelöst Bleibende untersuche man nach III (Tab. VII),

so lasse man die Mischung absetzen, gieße die Flüssigkeit möglichst klar von dem Ungelösten durch ein Filter ab und behandle den Rückstand von neuem mit Königswasser. Nach dem Absetzen filtriere man abermals, sammele das *Ungelöste* auf dem nämlichen Filter, wasche es zunächst mit salzsäurehaltigem, dann

mit reinem Wasser aus und untersuche es als „unlöslichen Rückstand“ nach III (Tab. VII).

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

2. Metalle, Legierungen, Schwefelmetalle, Kiese, Blenden.

Obige Untersuchungsmaterialien, die sich ihrer Natur nach meist schon durch ihr Äußeres, sowie auch durch die Vorproben kennzeichnen, werden in möglichst zerkleinertem bzw. fein gepulvertem Zustande nach dem unter 1 c oder d) (S. 78) angegebenen Verfahren (entweder ganz oder zum Teil) in Lösung gebracht.

3. Fluormetalle.

Hat die Fluorreaktion bei den Vorproben ein positives Resultat ergeben, so rühre man die Menge der *fein gepulverten* Substanz, die zur Prüfung auf die Basen dienen soll (2—3 g), in einem Platintiegel mit konzentrierter reiner Schwefelsäure zu einem *dünnen* Breie an und erhitze die Mischung anfänglich gelinde, schließlich einige Zeit so stark, daß dichte weiße Nebel von Schwefelsäure entweichen. Der auf diesem Wege von Fluor befreite Rückstand werde hierauf behufs Auflösung nach den unter 1 a), b), c) oder d) (S. 77 u. f.) angegebenen Methoden behandelt.

4. Cyanide, Rhodanide.

Bei Gegenwart von *Cyaniden* ist die zu untersuchende Substanz (2—3 g) in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser nach den unter 1 b), c) und d) (S. 77 u. f.) gemachten Angaben zu lösen.

Sind *Rhodanide* bei den Vorproben gefunden worden, so muß die Substanz, die zur Untersuchung auf die Basen dienen soll (2—3 g), zur Entfernung der Rhodanwasserstoffsäure, einige Zeit lang mit Salpetersäure oder mit Königswasser gekocht werden. Sollte hierdurch die Substanz nicht bereits vollständig in Lösung gegangen sein, so werde das Ungelöste nach dem unter 1 d) (S. 78) erörterten Verfahren weiter behandelt. Die erzielte Lösung ist durch Eindampfen von Säureüberschuß möglichst zu befreien und alsdann in der üblichen Weise, und zwar bei Anwendung

von Salpetersäure nach Gruppe **A.** bezüglich bei Anwendung von Königswasser nach Gruppe **B.** zu untersuchen.

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

5. Ferrocyanide, Ferricyanide.

Ist durch die Vorproben die Anwesenheit eines *Ferrocyanids* oder *Ferricyanids* konstatiert worden, so rühre man die Menge der feingepulverten Substanz, die zur Prüfung auf die Basen dienen soll (2—3 g), mit konzentrierter, reiner Schwefelsäure in einem Kölbchen zu einem *dünnen Brei* an und erhitze die Mischung unter Umschwenken auf dem Drahtnetze so lange, bis weiße Nebel von Schwefelsäure zu entweichen *beginnen*¹⁾ und bis eine mit einem Glasstab herausgenommene, mit Wasser verdünnte Probe auf Zusatz von Ferrichlorid- bzw. Ferrosulfatlösung nicht mehr blau gefärbt wird. Der auf diese Weise von Ferro- und Ferricyaniden befreite Rückstand ist alsdann nach 1 a), b), c) oder d) (S. 77 u. f.) in Lösung überzuführen. Diese Lösungen sind je nach der Art des angewendeten Lösungsmittels hierauf nach Gruppe **A.** bezüglich Gruppe **B.** weiter zu untersuchen.

6. Silikate.

Silikate kennzeichnen sich durch ihr Verhalten in der Phosphorsalzperle (Kieselsäureskelett, s. S. 71) und durch die Wassertropfenprobe (S. 53), sowie häufig auch schon durch ihre physikalischen Eigenschaften.

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

a) Ein Teil der wasserhaltigen Silikate (Zeolithe), der Ortho- und Metasilikate (z. B. Olivin, Wollastonit), sowie die meisten Schlacken und alle in Wasser löslichen kieselsauren Salze lassen sich schon durch Säuren vollständig zerlegen. Zu diesem Zwecke erwärme man das *fein gepulverte* Silikat so lange mit konzentrierter Salzsäure, bis eine vollständige Zerlegung eingetreten, die sandige Beschaffenheit also verschwunden ist. Hierauf

¹⁾ Ein zu starkes und zu langes Erhitzen mit Schwefelsäure ist zur Verhütung einer Verflüchtigung von Quecksilberchlorid, Arsenchlorid usw., sowie der Bildung von schwer löslichen Eisensulfaten und basischem Mercurisulfat zu vermeiden.

dampfe man, zur Überführung der teilweise löslichen gallertartigen Kieselsäure in unlösliche amorphe Kieselsäure, die Flüssigkeit unter Umrühren im Wasserbade oder auf der Asbestpappe zur *staubigen Trockne* ein, wiederhole das Abdampfen mit Salzsäure noch ein- bis zweimal und befeuchte dann den Rückstand gleichmäßig mit konzentrierter Salzsäure (um basische Salze wieder zu lösen), lasse die Masse einige Zeit (etwa 10 Minuten) stehen und ziehe sie endlich mit heißem Wasser aus. Die von der abgeschiedenen Kieselsäure abfiltrierte Lösung ist hierauf in der üblichen Weise nach Gruppe **B, C, D, E** zu untersuchen.

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

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

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

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

Zur Aufschließung mit *Fluorammonium*¹⁾ menge man das feine Silikatpulver in einem Platintiegel mit der 8fachen Menge

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

reinen Fluorammoniums, füge einige Tropfen Wasser zu, um die Mischung in einen gleichmäßigen Brei zu verwandeln, und erwärme im Wasserbade. Ist die Masse wieder trocken geworden, so werde sie vorsichtig auf direkter Flamme bis zur beginnenden schwachen (dunklen) Rotglut erhitzt und darin so lange erhalten, als noch Dämpfe von Ammoniumsalz usw. entweichen. Die als Fluoride zurückbleibenden Metalle sind alsdann durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure von Fluor zu befreien (s. 3, S. 79), und ist der Rückstand hierauf nach I. bzw. II. (S. 77 und 84) in der üblichen Weise zur Prüfung auf die Basen zu verwenden.

An Stelle des Fluorammoniums kann auch konzentrierte *Flußsäure* zur Aufschließung der Silikate dienen. Zu diesem Zwecke übergieße man das feine Silikatpulver in einem Platintiegel mit einem Gemisch gleicher Volume Wasser und konzentrierter Schwefelsäure, setze dann *reine* konzentrierte Flußsäure zu und erwärme unter Umrühren mit einem Platinspatel im Wasserbade. Sollte nach einiger Zeit noch keine vollständige Lösung erzielt sein, so lasse man erkalten, füge von neuem Flußsäure zu und erwärme, bis sich alles löst. Hierauf erhitzte man stärker, um die Schwefelsäure zum großen Teil zu verjagen, und untersuche endlich den aus Sulfaten bestehenden Rückstand nach I. bzw. II. (S. 77 und 84) in der üblichen Weise.

7. Chromoxyd, Chromeisenstein, Eisenoxyd, Aluminiumoxyd.

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

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

Chromeisenstein wird am besten derartig aufgeschlossen, daß man obiger Schmelze mit saurem Kaliumsulfat noch eine solche mit Natriumkarbonat und Salpeter folgen läßt. Zu diesem Zwecke lasse man die Schmelze mit saurem Kaliumsulfat, nachdem sie sich längere Zeit unter häufigem Umrühren mit einem Platindrahte, im glühenden Flusse befunden hat, erkalten, füge wasserfreies Natriumkarbonat (die Hälfte vom angewendeten KHSO_4) zu, schmelze von neuem und trage nach und nach eine dem

angewendeten Natriumkarbonat gleiche Menge Salpeter ein. Die nach längerem Schmelzen resultierende, gelb gefärbte Masse gibt an Wasser das gebildete Kaliumchromat ab, während das Eisenoxyd im Rückstande verbleibt, dem es durch Salzsäure entzogen werden kann.

Auch durch vorsichtiges Schmelzen mit der 6fachen Menge Natriumsuperoxyd in einem Silber- oder Nickeltiegel läßt sich der feingepulverte Chromeisenstein aufschließen.

8. Die natürlichen Sulfate.

(CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 , PbSO_4),

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

9. Zinnoxyd (Zinnstein), Antimonoxyde.

(bei den Vorproben, durch Schmelzen mit Soda auf der Kohle, s. S. 40 und 39, kenntlich), werden durch Schmelzen mit der vierfachen Menge Ätznatron im Silbertiegel in eine in Säuren lösliche Form übergeführt. Auch durch längere Digestion mit gelbem Schwefelammonium werden beide Verbindungen *bisweilen* als Sulfosalze gelöst; Salzsäure scheidet aus letzterer Lösung die Basen als Sulfide ab.

Vollständiger erfolgt die Überführung von Zinnoxyd und Antimonoxyden in Sulfosalze beim Schmelzen mit der 6fachen Menge eines Gemisches aus gleichen Teilen Schwefel und wasserfreien Natriumkarbonats bei gelinder Rotglut in einem gut bedeckten Porzellantiegel. Ist der überschüssige Schwefel verdampft und der Tiegelinhalt vollkommen geschmolzen, so läßt man erkalten, löst die Masse in Wasser, filtriert die Lösung und scheidet daraus Zinn und Antimon durch überschüssige Salzsäure und darauffolgendes *gelindes Erwärmen* als Sulfide ab. Über deren weitere Identifizierung s. Tab. II.

II. Untersuchung der nach I. (S. 77 u. f.) erhaltenen Lösungen.

a) Liegt eine Lösung der zu untersuchenden Substanz *in Wasser* vor, so prüfe man sie zunächst mittels Lackmuspapier auf ihre Reaktion. *Neutral* oder *sauer reagierende* Lösungen sind nach A (S. 87) zu untersuchen. *Alkalisch reagierende Lösungen* sind vor der weiteren Untersuchung nach A mit Salpetersäure anzusäuern; hierbei beobachte man, ob sich Niederschläge ausscheiden, oder ob sich Gase entwickeln. Scheidet sich beim Ansäuern mit Salpetersäure ein Niederschlag aus, so untersuche man das Filtrat davon nach B (Tab. I).

Als *Niederschläge* können sich ausscheiden: *Schwefel, Arsen-, Antimon- und Zinnsulfid, Chlorsilber, Cyansilber*, sowie *Kieselsäure*. Als Gase können entweichen: *Schwefelwasserstoff, Schwefligsäureanhydrid, Kohlensäureanhydrid* und *Cyanwasserstoff*.

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

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

Chlorsilber scheidet sich als weißer, käsiger, sich am Lichte violett färbender Niederschlag aus, der nach A (S. 87) und beim Schmelzen mit Soda auf der Kohle (s. S. 33) leicht gekennzeichnet werden kann. *Cyansilber* ist in gleicher Weise auf der Kohle, sowie durch die Cyanreaktion (s. S. 74) und das auf S. 92, 4 a angegebene Verhalten zu charakterisieren.

Kieselsäure, die sich gallertartig, besonders in der Wärme abscheidet, ist weiter durch die Phosphorsalzperle (s. S. 53) und durch die Wassertropfenprobe (s. S. 53, 13 d) zu kennzeichnen. Falls sie vorhanden, verdampfe man die Lösung, samt dem Niederschlage, zur vollständigen Abscheidung der Kieselsäure, im Wasserbade zur staubigen Trockne, durchfeuchte den Verdampfungsrückstand mit Salpetersäure, ziehe ihn nach etwa

10 Minuten langem Stehen mit Wasser aus und prüfe den Auszug (er kann im wesentlichen nur Alkalien enthalten) weiter.

Schwefelwasserstoff, *Schwefligsäureanhydrid*, *Kohlensäureanhydrid* und *Cyanwasserstoff* kennzeichnen sich durch den Geruch, bezüglich durch die auf S. 45, 44, 53 und 59 angegebenen Reaktionen.

b) Liegt eine Lösung der zu untersuchenden Substanz in *Salpetersäure* vor, so beginne man die weitere Untersuchung bei A (S. 87); handelt es sich dagegen um eine Lösung des Untersuchungsobjektes in *Salzsäure* oder in *Königswasser*, so beginne man die weitere Untersuchung derselben bei B (Tab. I).

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

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

Übersicht des Verhaltens der Basen gegen die Gruppenreagenzien.

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

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

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

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

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

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

Gruppe C. Bei Gegenwart von Chlorammonium werden durch *Schwefelwasserstoff* aus *alkalischer Lösung* (Schwefelammonium) gefällt (nicht dagegen aus *salzsaurer Lösung*):

als *Sulfide*:

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

als *Hydroxyde*:

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

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

Calcium, Strontium Barium,: weiß.

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

Magnesium, Kalium, Natrium, Lithium.

Ammoniumsalze sind in der ursprünglichen Substanz nachzuweisen.

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

Gruppe A.

Salzsäureniederschlag¹⁾.

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

In Lösung geht: <i>Chlorblei.</i>	Ungelöst bleiben: <i>Chlorsilber, Quecksilberchlorür.</i>
a) <i>Kaliumdichromat</i> fällt daraus gelbes Bleichromat, namentlich nach Zusatz von etwas Natriumacetatlösung;	mit <i>Ammoniak</i> übergossen, geht Chlorsilber in Lösung und kann aus der nötigenfalls filtrierten Lösung durch Salpetersäure wieder gefällt werden; <i>Quecksilberchlorür</i> wird durch Ammoniak geschwärzt und bleibt ungelöst ³⁾ .
b) <i>Verdünnte Schwefelsäure</i> , im Überschuß (3 Raumteile.) zugesetzt, scheidet weißes Bleisulfat aus.	

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

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

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

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

Additional information of this book

(Anleitung zur qualitativen

Analyse, 978-3-662-27873-4; 978-3-662-27873-4_OSFO1)

is provided:



<http://Extras.Springer.com>

Gruppeneinteilung der Säuren (Anionen).

Der mit Salzsäure angesäuerte Sodaauszug		Der mit Essigsäure <i>neutralisierte</i> Sodaauszug gibt			
entfärbt Jodkalklösung (1 bis 2 Tropfen in 10 Jodlösung)	scheidet aus Jodkalklösung Jod aus	mit AgNO ₃ einen Ndschl., unlöslich in HNO ₃ mit BaCl ₂ keinen Ndschl.	mit AgNO ₃ einen Ndschl., löslich in HNO ₃ mit BaCl ₂ einen Ndschl., löslich in HNO ₃ . Die Fällung mit AgNO ₃ ist	mit AgNO ₃ keinen Ndschl. mit BaCl ₂ keinen Ndschl.	
S'' Sulfide SO ₃ '' Sulfite S ₂ O ₃ '' Thio-sulfate HPO ₃ '' Phosphite H ₂ PO ₂ '' Hypophosphite AsO ₃ '' Arsenite SbO ₃ '' Antimonite	ClO' Hypochlorite ClO ₃ ' Chlorate BrO ₃ ' Bromate JO ₃ ' Jodate NO ₂ ' Nitrite S ₂ O ₈ '' Persulfate CrO ₄ '' Chromate MnO ₄ ' Peranganate AsO ₄ '' Arseniate SbO ₄ '' Antimoniate H ₂ O ₂ Wasserstoffperoxyd Peroxide Perborate	Cl' Chloride Br' Bromide J' Jodide CN' Cyanide [Fe(CN) ₆]''' Ferrocyanide [Fe(CN) ₆]'''' Ferricyanide CNS' Rhodanide ClO' Hypochlorite	gefärbt PO ₄ ''' { Phosphate AsO ₃ '''' Arsenite AsO ₄ ''' Arseniate CrO ₄ ' Chromate schwarz: Sulfide	ungefärbt SO ₃ '' Sulfite S ₂ O ₃ '' Thio-sulfate C ₂ O ₄ '' Oxalate BO ₃ '' Borate JO ₃ ' Jodate BrO ₃ ' Bromate SbO ₃ '' Antimonite SbO ₄ '''' Antimoniate PO ₃ ' Metaphosphate P ₂ O ₇ '''' Pyrophosphate C ₄ H ₄ O ₆ '' Tartrate	NO ₃ ' Nitrate NO ₂ ' Nitrite ClO ₃ ' Chlorate ClO ₄ ' Perchlorate MnO ₄ ' Permanganate

IV. Untersuchung der Säuren.

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

a) *Löst sich die Substanz in Wasser ohne saure Reaktion:*

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

b) *Löst sich die Substanz in Wasser ohne alkalische Reaktion.*

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

c) *Zeigt die wäßrige Lösung der Substanz neutrale oder saure Reaktion:*

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

Vorprüfung auf Säuren.

s. S. 72 5.

Ein allgemein anwendbarer Schlüssel zur Auffindung der Säuren, wie er bei den Basen besteht, ist nicht bekannt. Einen Überblick, welche Anionen vorhanden sein können oder nicht, gibt die umstehende Gruppeneinteilung von Bunsen, die von *Riesenfeld*¹⁾ erweitert worden ist s. S. 88.

Einzelprüfung auf Säuren.

Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff.

a) Bei Abwesenheit von Cyanverbindungen.

Eine Probe der ursprünglichen Substanz werde mit Wasser und etwas **Salpetersäure** gelinde erwärmt, die erzielte Lösung nötigenfalls filtriert (A) und nach 1, bezüglich auch nach 2 und 3 geprüft.

Bei Gegenwart von unlöslichen Verbindungen des **Silbers**, bisweilen auch des **Quecksilbers** und des **Bleies**, behandle man

¹⁾ Anorg. chem. Praktikum. Leipzig 1910.

eine Probe der ursprünglichen Substanz erst einige Zeit mit zerkleinertem Zink und verdünnter Schwefelsäure, filtriere nach Beendigung der lebhaften Wasserstoffentwicklung, säure diese Lösung (B) mit etwas Salpetersäure an und prüfe sie nach 1, bezüglich auch nach 2 und 3.

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

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

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

b) Diesen, durch überschüssiges Silbernitrat (nach 1 a) erhaltenen Niederschlag wasche man im Reagenzglase (durch Dekantieren) mit heißem, salpetersäurehaltigem Wasser so lange aus, bis in der klar abgegossenen Flüssigkeit durch Salzsäure keine Trübung mehr eintritt, trenne dann die überstehende Flüssigkeit möglichst vollständig von dem Niederschlage und schüttele letzteren schließlich mit der 10fachen Menge Ammoniumkarbonatlösung¹⁾ kräftig eine Minute lang. Hierauf filtriere man und versetze das klare Filtrat mit einem Tropfen Bromkaliumlösung (1 : 10). Bei Gegenwart von *Chlorsilber* tritt eine *starke*, milchige Trübung ein, die sich allmählich zu käsigen Flocken vereint.

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

¹⁾ 1 Teil zerriebenes, durchscheinendes käufliches Ammoniumkarbonat gelöst in 9 Teilen Wasser.

a) Das bei der Prüfung nach 1 b von dem Ammoniumkarbonat *nicht gelöste* Halogensilber werde einige Zeit mit zerkleinertem Zink und verdünnter Schwefelsäure behandelt, die Flüssigkeit nach Beendigung der lebhaften Wasserstoffentwicklung filtriert, alsdann mit etwas Schwefelkohlenstoff und schließlich *tropfenweise* mit starkem Chlorwasser versetzt. Nach Zusatz jedes Tropfens Chlorwasser werde die Mischung kräftig umgeschüttelt: Gelb- bis Braunfärbung des Schwefelkohlenstoffs. Ein *Überschuß* an Chlorwasser ist zu vermeiden.

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

Zu der Prüfung 2 a kann meist auch unmittelbar ein Teil der Lösung A, bzw. B (S. 89 u. 90) verwendet werden, jedoch treten bei Gegenwart von leicht oxydierbaren Substanzen (z. B. SnCl_2 , FeCl_2) die Brom- oder Jodfärbungen des Schwefelkohlenstoffs erst dann ein, wenn jene Substanzen durch das zugesetzte Chlorwasser oxydiert sind.

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

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

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

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

β) Bei Anwesenheit von Cyanverbindungen.

4. Um *Chlor-, Brom-, Jodwasserstoff neben Cyanverbindungen* nachzuweisen, werde der durch *überschüssige* Silbernitratlösung in salpetersaurer Lösung (A, bzw. B, S. 89 u. 90) erhaltene Niederschlag durch Dekantieren im Reagenzglase ausgewaschen, noch feucht mit einer Mischung gleicher Raumteile konzentrierter

Schwefelsäure und Wasser übergossen und die Mischung dann nach Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure gekocht:

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

b) Löst sich der Niederschlag *nur teilweise*, so koche man das Ungelöste nach dem Dekantieren der darüberstehenden Lösungen abermals mit obiger Schwefelsäuremischung aus, lasse erkalten, verdünne mit Wasser und wasche das Ungelöste durch Dekantieren aus. Hierauf prüfe man es nach 1 b (S. 90) mit Ammoniumkarbonatlösung auf *Chlor* und nach 2 a (S. 91) auf *Brom* und *Jod*.

5. *Schwefel*. Der Schwefel scheidet sich beim Auflösen der ursprünglichen Substanz in Königswasser meist als solcher in zusammengeballten Massen ab, oder er entweicht als Schwefelwasserstoff beim Übergießen und Erwärmen der Substanz mit Salzsäure. Bei längerem Erwärmen mit Königswasser geht der Schwefel, unter Bildung von Schwefelsäure, allmählich in Lösung.

6. *Schwefelsäure*. Eine Probe der ursprünglichen Substanz werde mit verdünnter Salzsäure digeriert und die nötigenfalls filtrierte Lösung mit wenig Chlorbariumlösung versetzt: weißer, in Säuren unlöslicher Niederschlag. — Schwer- oder unlösliche Sulfate (PbSO_4 , BaSO_4 usw.) koche man anhaltend mit einer konzentrierten Lösung von Natriumkarbonat, filtriere, übersättige das Filtrat mit Salzsäure und prüfe dann mit Chlorbariumlösung.

7. *Salpetersäure*. Eine Probe der fein gepulverten ursprünglichen Substanz werde mit Wasser angeschüttelt, das Gemisch (ohne zu filtrieren) mit dem gleichen Volum konzentrierter Schwefelsäure gemischt und die *heiße* Mischung alsdann mit Eisenvitriollösung überschichtet: Braune, bisweilen erst allmählich auftretende Zone an der Berührungsfläche.

Bei sehr *dunkel gefärbten*, namentlich unlöslichen Substanzen, verwende man einen schwach salzsauren Auszug zur Prüfung.

Bei Gegenwart von **Jod-** und **Brommetallen**, sowie von **Chromaten** versetze man den wäßrigen oder schwach salzsauren Auszug der ursprünglichen Substanz mit Bleiessig bis zur Entfärbung, bzw. bis zur vollständigen Ausfällung, lasse einige Zeit stehen, filtriere und prüfe dann das nötigenfalls etwas eingedampfte Filtrat, wie oben (7) angegeben ist.

Bei Gegenwart von **Ferro-** oder **Ferricyaniden** oder von **Rhodaniden** versetze man den wäßrigen oder schwach salzsauren Auszug der ursprünglichen Substanz zunächst mit einer genügenden Menge Bleiacetatlösung und hierauf mit

Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion. Nach dem Absetzen werde die Mischung filtriert und das nötigenfalls etwas eingedampfte Filtrat, wie oben (7) angegeben ist, mit Schwefelsäure und Eisenvitriollösung geprüft.

8. *Kohlensäure*. Eine Probe der ursprünglichen Substanz werde mit Wasser angeschüttelt, das Gemisch aufgeköcht und alsdann mit Salzsäure vorsichtig versetzt: Entwicklung eines geruchlosen Gases (Aufbrausen), das beim Annähern eines mit Barytwasser befeuchteten Glasstabes diesen *sofort* weiß beschlägt.

9. *Phosphorsäure*.

a) Bei *wasserlöslichen Substanzen*, die **nur Alkalimetalle als Base**, also *nur K-, Na-, Li-, NH₄-Verbindungen* enthalten. Die wäßrige Lösung einer Probe der ursprünglichen Substanz werde mit Chlorammoniumlösung, dann mit Ammoniak und endlich die *klare* Mischung mit Magnesiumsulfatlösung versetzt: sofort oder nach einiger Zeit weißer, *körnig-kristallinischer* Niederschlag. Letzterer ist leicht in überschüssiger Essigsäure löslich; durch Zusatz von Ammoniak im Überschuß wird der Niederschlag aus dieser Lösung allmählich wieder abgeschieden.

b) Bei *säurelöslichen Substanzen*¹⁾. Die Phosphorsäure findet sich nach dem analytischen Gange entweder im Schwefelammonium-Niederschlag oder in der davon abfiltrierten [von H₂S und (NH₄)₂S befreiten] Flüssigkeit. Eine Probe jenes Niederschlags oder dieser Flüssigkeit oder auch der ursprünglichen Substanz (bei Abwesenheit von Arsen, Ferrocyaniden und Ferricyaniden) werde in Salpetersäure gelöst, bzw. damit angesäuert, die nötigenfalls filtrierte Lösung mit zwei Raumteilen Ammoniummolybdatlösung versetzt und die Mischung einige Zeit beiseite gestellt: *gelber, körnig-kristallinischer* Niederschlag.

10. *Borsäure*. Eine Probe der ursprünglichen Substanz werde in einem Schälchen mit der 2fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure zu einem gleichmäßigen Brei angerührt und die Mischung nach Zusatz von Alkohol (zwei Raumteile) angezündet. Beim Umrühren mit einem Glasstabe erscheint der Saum der Flamme grün gefärbt (besonders kurz vor dem Erlöschen).

Über die Curcumareaktion der Borsäure s. S. 52.

Bei Gegenwart von **Kupfer** ist letzteres erst durch Schwefelwasserstoff aus der salzsauren Lösung der ursprünglichen Substanz zu entfernen, das Filtrat einzudampfen und der

¹⁾ Substanzen, die andere Basen als Alkalimetalle enthalten und sich dabei in Wasser mit neutraler oder doch nur schwach saurer Reaktion lösen, können keine Phosphorsäure enthalten. Reagiert die wäßrige Lösung dagegen stark sauer, so prüfe man sie nach 9 b mit Ammoniummolybdatlösung auf Phosphorsäure.

trockene Rückstand dann, wie oben angegeben, mit Schwefelsäure und Alkohol auf Borsäure zu prüfen. Auch kann hierzu der nur Alkalimetalle enthaltende Verdampfungsrückstand (s. Gruppe E) Verwendung finden.

11. *Oxalsäure*. Eine Probe der ursprünglichen Substanz werde mit Natriumkarbonatlösung *im Überschuss* gekocht, das Filtrat mit Essigsäure übersättigt und die klare Flüssigkeit mit wenig Chlorcalciumlösung versetzt: *allmählich* weiße Trübung oder Fällung.

Bei Gegenwart von **Silber** oder von **Zinn** verwende man zur Prüfung auf Oxalsäure einen Auszug des Untersuchungsmaterials mit verdünnter Salzsäure (A). Letzterer werde bei Gegenwart von **Zinn** zunächst durch H_2S davon befreit, aus dem Filtrat der Schwefelwasserstoff durch Erwärmen verjagt und die klare Flüssigkeit dann mit Natriumkarbonatlösung *im Überschuss* gekocht. Bei Anwesenheit von **Silber** kann der Auszug (A) direkt mit Natriumkarbonatlösung *im Überschuss* gekocht werden. Nach dem Filtrieren sind diese Flüssigkeiten schließlich mit Essigsäure zu übersättigen und mit *wenig* Chlorcalciumlösung zu versetzen.

12. *Ameisensäure*.

1. Beim Verreiben der ursprünglichen Substanz mit saurem Kaliumsulfat tritt ein stechender Geruch auf.

2. Der mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Sodaauszug gibt

a) beim Erwärmen mit Quecksilberchlorid eine weiße Fällung von Quecksilberchlorür;

b) beim Versetzen mit 0,2 g Resorcin und nachfolgendem Unterschichten mit konz. Schwefelsäure einen orangefarbenen Ring, der oberhalb der Trennungslinie beider Flüssigkeiten liegt (s. auch Wein- und Oxalsäure).

13. *Essigsäure*.

a) Eine Probe der ursprünglichen Substanz werde in einem Porzellanschälchen mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure *gelinde* erwärmt oder in einem Mörser mit saurem Kaliumsulfat verrieben und die Mischung mit einem Uhrglase *bedeckt* 5—10 Minuten lang beiseite gestellt: Geruch nach Essigsäure.

b) Eine Probe der ursprünglichen Substanz werde mit dem gleichen Raunteile Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure in einem Reagenzglas bis nahe zum Kochen erhitzt: Geruch nach Essigäther, besonders nachdem die Mischung *einige Zeit gestanden hat*.

c) In zweifelhaften Fällen sind zum Vergleiche diese Reaktionen mit einem essigsauren Salze auszuführen, oder ist die Kakodylreaktion (s. S. 63) zur Anwendung zu bringen.

14. Weinsäure.

a) Bei Gegenwart von Weinsäure tritt zunächst *Bräunung* und zugleich Geruch nach Karamel, schließlich Schwärzung auf, wenn man eine Probe der ursprünglichen Substanz auf dem Platinbleche oder Tiegeldeckel langsam erhitzt. Die gleichen Erscheinungen treten auch ein bei der Prüfung des Untersuchungsmaterials auf Kalium und Natrium (s. Gruppe E a), wenn die Weinsäure nicht durch Anwendung oxydierender Lösungsmittel (Salpetersäure, Königswasser) zerstört worden ist.

b) Eine Probe der ursprünglichen Substanz werde mit Natriumkarbonatlösung gekocht, die Mischung filtriert, das Filtrat mit Ameisensäure sauer gemacht und bis fast zur Trockne eingedampft. Hierauf setze man 20 Tropfen ameisensaure Calciumlösung von 10 Proz. zu und stelle das Gemisch einige Zeit beiseite: *allmähliche* Ausscheidung farbloser Kristalle, die nach wiederholtem Abspülen mit *wenig* Wasser nach 14 a oder 14 d als Calciumtartrat weiter identifiziert werden können.

c) Kocht man eine Probe der ursprünglichen Substanz oder einen schwach salzsauren Auszug mit Kaliumkarbonatlösung, filtriert, übersättigt das Filtrat mit Essigsäure und dampft bis fast zur Trockne ein, so scheiden sich *nach einiger Zeit* kleine, weiße Kristalle von Weinstein ab, die nach dem Auswaschen mit wenig Wasser beim Erhitzen auf dem Platinblech unter Entwicklung von Karamelgeruch schwarz werden.

d) Ein durch Kochen mit Sodalösung bereiteter und filtrierter Auszug der Ursubstanz wird mit verdünnter Schwefelsäure und 0,2 g Resorcin versetzt, mit 5 cm³ konz. Schwefelsäure unterschichtet und nur die konz. Schwefelsäure vorsichtig erwärmt. Bei Gegenwart von Weinsäure entsteht dicht unterhalb der Berührungslinie beider Schichten ein violetter Ring (s. auch S. 65).

Bei Gegenwart von Jodiden und Chromaten prüfe man die oben nach 14 b oder 14 c erhaltenen Kriställchen von Calciumtartrat bzw. Weinstein in obiger Weise.

15. *Cyan-, Ferrocyan-, Ferricyan- und Rhodanwasserstoff.* Über den Nachweis dieser Säuren s. S. 74. Enthält die untersuchte Substanz **Quecksilber**, so ist für den Nachweis des *Cyanwasserstoffs* eine Probe mit Wasser auszukochen, die filtrierte Lösung durch Schwefelwasserstoff von Quecksilber zu befreien und alsdann das Filtrat in der üblichen Weise (s. S. 74) auf Cyanwasserstoff zu prüfen.

16. *Fluorwasserstoff.* Über den Nachweis von Fluor s. S. 73. Zur Erkennung von Fluor in *fluorhaltigen Silikaten* (Glimmer, Topas, Lepidolith usw.) schmelze man die *sehr feingepulverte* Substanz mit der 3fachen Menge Kalium-Natriumkarbonat im Platintiegel,

weiche die Schmelze mit heißem Wasser auf, füge Ammoniumkarbonatlösung zu und digeriere damit einige Zeit. Der entstehende, die Kieselsäure usw. enthaltende Niederschlag werde abfiltriert, das Filtrat davon mit verdünnter Schwefelsäure bis zur nur noch *schwach* alkalischen Reaktion versetzt, zur Trockne verdampft und der Rückstand in der üblichen Weise auf Fluor geprüft.

Bei nicht zu *geringen* Mengen von Fluor gelingt der Nachweis neben Kieselsäure auch, wenn man das fluorhaltige Silikat mit konzentrierter Schwefelsäure in einem Reagenzglas erhitzt und das entweichende Gas (SiF_4) durch ein angefeuchtetes Glasrohr in Wasser leitet. Enthält das Gas Fluorsilicium: SiF_4 , so trübt sich das Rohr durch ausgeschiedene Kieselsäure (beim Trocknen des Rohres als weißer Überzug hervortretend) und das Wasser nimmt saure Reaktion an; häufig findet auch in dem Wasser Abscheidung gallertartiger Kieselsäure statt.

17. *Kieselsäure*. Über den Nachweis durch die Phosphorsalzperle s. S. 53. Bei Gegenwart von *Fluor* ist behufs Nachweis von Kieselsäure in der unter 16 angegebenen Weise zu verfahren. Der durch Ammoniumkarbonat erhaltene Niederschlag (s. oben) werde ausgewaschen, mit überschüssiger Salzsäure im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit konzentrierter Salzsäure durchfeuchtet und nach 10 Minuten langem Stehen mit Wasser ausgezogen. Etwa vorhandene Kieselsäure bleibt als weißes Pulver zurück (Phosphorsalzperlenreaktion).

Soll in der zu untersuchenden Substanz auch der Nachweis von *schwefliger Säure, unterschwefliger Säure, Überschwefelsäure, salpetriger Säure, unterchloriger Säure, Chlorsäure, Überchlorsäure, Bromsäure, Jodsäure, Bernsteinsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Salicylsäure*, sowie von *Vanadin, Titan, Zirkon, Thorium, Cäsium, Rubidium, Thallium, Beryllium, Cer, Molybdän, Wolfram, Uran, Palladium, Selen* und *Tellur* geführt werden, so ist dies nach den in der ersten Abteilung, bezüglich im Anhang angegebenen Reaktionen, oder durch die Vorprüfung zu bewirken.

Ermittlung der in dem Untersuchungsobjekte vorliegenden Verbindungsformen.

Bei der qualitativen Analyse von Salzgemischen usw. genügt es im allgemeinen nicht, lediglich die in den Untersuchungsobjekten enthaltenen Basen und Säuren zu ermitteln, vielmehr ist es zum vollständigen Abschluß der gestellten Aufgabe, besonders für die Praxis, erforderlich, auch die Verbindungs-

formen, in welchen die Einzelbestandteile vorliegen, nach Möglichkeit festzustellen.

Man überlege zu diesem Zwecke zunächst, welche Verbindungsformen, unter Berücksichtigung der ermittelten Basen und Säuren, in dem gegebenen Falle überhaupt in Betracht kommen können, und berücksichtige dann weiter die Anhaltspunkte, die hierfür die Farbe, der Geruch, die Reaktion und die sonstige äußere Beschaffenheit des Untersuchungsobjektes, das Verhalten desselben bei den Vorproben, die bei der Ausführung der Analyse beobachteten Löslichkeitsverhältnisse, sowie sonstige charakteristische Eigenschaften und Reaktionen, die die zu vermutenden Verbindungen eventuell zeigen, in dieser Richtung liefern.

Zur weiteren Orientierung über die Löslichkeitsverhältnisse des vorliegenden Untersuchungsobjektes bereite man sich aus 0,5—1 g der fein gepulverten Substanz bei 20—30° nacheinander Auszüge mit Alkohol, Wasser, Salzsäure, bezüglich Salpetersäure enthaltendem Wasser und schließlich mit Königswasser, und ermittle, welche von den bei der Analyse gefundenen Basen und Säuren in die einzelnen Auszüge übergegangen sind. Berücksichtigt man dann die Löslichkeitsverhältnisse der eventuell in Frage kommenden Verbindungen, so läßt sich nach obigem Befunde zumeist entscheiden, welche Verbindungsformen in dem Untersuchungsobjekte enthalten waren.

Bei der Herstellung obiger Auszüge ist jedoch das Untersuchungsmaterial zunächst erst mit dem einen Lösungsmittel durch Digestion und darauffolgendes Auswaschen zu erschöpfen, ehe man das Ungelöste mit einem weiteren Lösungsmittel in Berührung bringt. Ferner ist zu berücksichtigen, daß die einzelnen Verbindungen bei der Behandlung mit den verschiedenen Lösungsmitteln zum Teil auch Umsetzungen erleiden können. Auch im letzteren Falle ist, unter Berücksichtigung der Löslichkeitsverhältnisse der in Frage kommenden Verbindungen, meist noch die Entscheidung möglich, welche Stoffe in der zu prüfenden Mischung von vornherein vorliegen, da sie selten darin in äquivalenten Mengen enthalten sind, vielmehr der eine oder andere der sich umsetzenden Bestandteile im Überschuß vorhanden ist.

Zur Identifizierung der vorliegenden Verbindungsformen sind auch die Anmerkungen auf Tab. I, II und IV zu berücksichtigen.

Anhang.

I. Reaktionen einiger seltener Elemente.

1. Vanadin (Vanadinsäure).

a) *Schwefelwasserstoff* und *schweflige Säure* reduzieren die Vanadinsäure in saurer Lösung zu *Vanadindioxyd*: VO_2 , das mit blauer Farbe gelöst bleibt.

b) *Schwefelammonium* erzeugt in der Lösung der Vanadinsäure und deren Salze einen braunen Niederschlag, der in gelbem Schwefelammonium mit brauner, in farblosem Schwefelammonium mit kirschroter Farbe löslich ist. Durch Neutralisation mit Salzsäure scheidet sich aus letzterer Lösung braunes Schwefelvanadin ab.

c) *Gerbsäure* fällt die neutralen vanadinsauren Salze blauschwarz.

d) *Zink* ruft in der salzsauren Lösung der Vanadate eine blaue Färbung hervor.

e) Schüttelt man die angesäuerte Lösung eines vanadinsauren Salzes mit Wasserstoffsuperoxydlösung und Äther, so nimmt die Lösung eine dunkelrote Farbe an, dagegen bleibt der Äther ungefärbt.

f) In der *Borax*- und in der *Phosphorsalzperle* lösen sich die Vanadinsäure und die Oxyde des Vanadins in der oxydierenden Flamme mit gelblicher Farbe auf. In der reduzierenden Flamme färbt sich die Perle in der Hitze braun, beim Erkalten schön grün.

Zum Nachweis von Vanadin im *Brauneisenstein*, *Eisenschlacken* usw. schmelze man diese (in nicht zu kleiner Menge) im fein gepulverten Zustande mit Salpeter und Soda, ziehe die Schmelze mit wenig Wasser aus und weise in dieser, eventuell gelbgefärbten Lösung das Vanadin nach obigen Angaben nach.

Vanadinblei löst sich in Salpetersäure beim Kochen auf. Auf der Kohle liefert es ein Bleikorn, in der Phosphorsalzperle die Vanadinreaktion.

2. Titan (Titansäure).

a) *Ammoniak*, *ätzende* und *kohlensaure Alkalien* sowie *Schwefelammonium* scheiden aus salzsaurer Lösung der Titansäureverbindungen weiße, gallertartige *Orthotitansäure*: H_4TiO_4 , ab, die nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser in Salzsäure löslich ist. Findet die Fällung durch obige Agenzien in der Siedehitze statt, so scheidet sich weiße, in Salzsäure unlösliche *Metatitansäure*: H_2TiO_3 , bzw. *Polytitansäure*, aus. *Schwefelwasserstoff* ruft keine Fällung hervor.

b) *Metallisches Zink* oder *Zinn* scheiden aus der salzsauren Lösung der Titansäure *Titansesquioxyd* ab, das zunächst mit violetter Farbe gelöst bleibt, allmählich sich aber als violettes Pulver absetzt.

c) *Wasserstoffsperoxyd* ruft in salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung eine intensiv gelbe bis tief orangerote Färbung hervor.

d) *Ferrocyankalium* erzeugt in salzsaurer Lösung eine dunkelbraune Fällung.

e) Die *Phosphorsalzperle* wird in der Oxydationsflamme nicht gefärbt; bei langanhaltendem Erhitzen in der Reduktionsflamme tritt nach dem Erkalten Violettfärbung ein. Ein Zusatz von etwas Zinnfolie beschleunigt diese Färbung. Eisenhaltige Titansäure (z. B. Rutil, Titan-eisen) färbt die Phosphorsalzperle in der reduzierenden Flamme blutrot.

Unlösliche Titansäureverbindungen werden durch längeres Schmelzen mit saurem Kaliumsulfat (1 : 6) aufgeschlossen. Durch Behandeln der kalten Schmelze mit viel kaltem Wasser, dem einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zugesetzt sind, geht die Titansäure in Lösung und kann alsdann darin durch obige Reaktionen erkannt werden; bei längerem Kochen scheidet sich aus obiger Lösung unlösliche Metatitansäure, bzw. Polytitansäure aus (vgl. auch S. 108).

3. Zirkonium.

a) *Schwefelwasserstoff* ruft in den Lösungen der Zirkonsalze keine Fällung hervor; *Schwefelammonium* scheidet weißes, gallertartiges Zirkonhydroxyd: $Zr(OH)_4$, ab.

b) *Ammoniak*, *Kalilauge* und *Natronlauge* scheiden weißes, gallertartiges *Zirkonhydroxyd*: $Zr(OH)_4$, ab, das in einem Überschuß dieser Fällungsmittel unlöslich ist (Unterschied von Al und Be). In verdünnten Säuren ist der Niederschlag leicht löslich, wenn die Fällung in der Kälte vorgenommen wurde, schwer löslich dagegen bei heißer Fällung.

c) *Ammoniumkarbonat* fällt weißes, flockiges Zirkonkarbonat, das in einem Überschuß des Fällungsmittels leicht löslich ist, jedoch beim Kochen der Lösung wieder abgeschieden wird.

d) *Oxalsäure* und *Ammoniumoxalat* scheiden weißes, voluminöses Zirkonoxalat ab, das in einem Überschuß der Fällungsmittel leicht löslich ist. Aus der Lösung in Ammoniumoxalat wird das Zirkon durch Salzsäure nicht gefällt (Unterschied vom Th).

e) *Curcumapapier* wird durch die salzsäurehaltige Lösung der Zirkonsalze nach dem Trocknen rotbraun gefärbt.

Zirkonerde: (ZrO_2), wird in sehr fein gepulvertem Zustande durch längeres Erhitzen mit einem Gemisch aus 2 Teilen konz. Schwefelsäure und 1 Teil Wasser und schließlichem Zusatz von Wasser als Sulfat gelöst. *Zirkon*: $ZrSiO_4$, ist in feinsten Verteilung mit der 4fachen Menge Kalium-Natriumkarbonat bei sehr hoher Temperatur im Platintiegel zu schmelzen. Beim Behandeln der Schmelze mit Wasser löst sich das gebildete Natriumsilikat, wogegen das *Natriumzirkonat*: Na_4ZrO_4 , hydrolytisch unter Bildung von NaOH und Abscheidung von sandigem, im Wasser unlöslichem Zirkonhydrat gespalten wird. Letzteres ist nach dem Auswaschen dann in starker Salzsäure oder besser in Schwefelsäure (2 Teilen H_2SO_4 , 1 Teil H_2O) zu lösen.

4. Thorium.

a) *Schwefelwasserstoff* ruft in den Lösungen der Thoriumsalze keine Fällung hervor; *Schwefelammonium* scheidet weißes Thoriumhydroxyd: $Th(OH)_4$, ab.

b) *Ammoniak* und *Kalilauge* scheiden weißes Thoriumhydroxyd ab, unlöslich in einem Überschuß der Fällungsmittel, leicht löslich in verdünnten Säuren.

c) *Ammoniumkarbonat* fällt weißes, in einem Überschuß des Fällungsmittels lösliches Thoriumkarbonat. Beim Erwärmen dieser Lösung auf 50° scheidet sich basisch-Thoriumkarbonat aus, das beim Erkalten der Flüssigkeit jedoch wieder in Lösung geht.

d) *Ammoniumoxalat* scheidet Thoriumoxalat aus, das sich bei Siedehitze, wenn nicht zuviel freie Schwefelsäure vorhanden ist, in einem großen Überschuß von Ammoniumoxalat wieder löst. Salzsäure scheidet aus der siedenden Lösung dieses Ammonium-Thoriumoxalats fast alles Thorium als Oxalat wieder ab (Unterschied von Zirkonium).

e) In neutraler Lösung werden die Thoriumsalze durch *Natriumthiosulfat*, in ammoniakalischer Lösung durch *Wasserstoffsuperoxyd*, in salpetersaurer Lösung durch *Kaliumjodat*, in salzsaurer Lösung durch *unterphosphorsaures Natrium* gefällt.

f) *Kaliumsulfat* fällt Kalium-Thoriumsulfat: $K_4Th(SO_4)_4 + 2 H_2O$, schwer löslich in Wasser, unlöslich in konzentrierter Kaliumsulfatlösung.

Monazit, *Thorit* und *Gadolinit* werden in feiner Verteilung durch konzentrierte Schwefelsäure beim Erhitzen aufgeschlossen.

5. Cäsium und Rubidium.

a) *Platinchlorid*, *Weinsäure*, *Kieselfluorwasserstoffsäure* und *Überchlorsäure* verhalten sich wie gegen die Kaliumsalze.

b) Die nicht leuchtende Flamme des Bunsenschen Brenners wird durch Cäsium- und Rubidiumsalze violett gefärbt; durch Kobaltglas betrachtet, verschwindet die Flammenfärbung nicht.

c) Das Spektrum der Cäsiumflamme kennzeichnet sich durch zwei intensiv blaue und eine weniger intensive, orangerote Linie. Das Spektrum der Rubidiumflamme zeigt zwei rote und zwei blauviolette Linien.

6. Thallium.

a) *Schwefelwasserstoff* scheidet aus neutraler Lösung der Thalliumsalze starker Säuren nur einen Teil des Thalliums als schwarzes *Thalliumsulfür*: Tl_2S , ab; bei Anwesenheit von freien Mineralsäuren findet keine Fällung statt, wohl aber nach Zusatz von Natriumacetat im Überschuß.

b) *Schwefelammonium* fällt schwarzes *Thalliumsulfür*: Tl_2S , unlöslich in einem Überschuß des Fällungsmittels, leicht löslich in Salpetersäure, schwieriger löslich in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure.

c) *Salzsäure* und lösliche *Chlormetalle* fällen weißes *Chlorthallium*: $TlCl$.

d) *Jodkalium* scheidet gelbes *Jodthallium*: TlJ , ab.

e) *Platinchloridchlorwasserstoff* erzeugt einen gelben, kristallinen Niederschlag (Tl_2PtCl_6).

f) *Ammoniak*, *ätzende* und *kohlensaure Alkalien* rufen keine Fällung hervor.

g) Thallium und seine Salze färben die Flamme intensiv grün; im Spektrum zeigt die Thalliumflamme eine charakteristische grüne Linie.

7. Beryllium.

a) *Ätzende* und *kohlensaure Alkalien* bewirken weiße Fällungen, die sich in einem großen Überschuß des Fällungsmittels in der Kälte wieder lösen; beim Kochen letzterer Lösungen tritt von neuem Fällung ein.

b) *Ammoniumkarbonat* scheidet weißes, in einem Überschuß des Fällungsmittels lösliches Berylliumkarbonat ab (Unterschied vom Aluminium). Beim Kochen dieser Lösung findet eine Abscheidung von basisch-Berylliumkarbonat statt.

c) *Schwefelwasserstoff* ruft keine Fällung hervor; *Schwefelammonium* fällt weißes Hydroxyd: $\text{Be}(\text{OH})_2$.

Natürliche Beryllverbindungen (Beryll, Chrysoberyll, Euklas usw.) sind durch Schmelzen mit der 4fachen Menge Kalium-Natriumkarbonat aufzuschließen. Die Schmelze ist dann zur Abscheidung der Kieselsäure mit Salzsäure im Überschuß zur staubigen Trockne einzudampfen, der Rückstand mit starker Salzsäure zu durchfeuchten und nach einiger Zeit schließlich mit Wasser zu extrahieren. Letztere Lösung ist dann zur Prüfung auf Be usw. zu verwenden. Die wasserlöslichen Berylliumsalze besitzen süßen Geschmack.

8. Cer.

Die *Cerosalze* (Ce^{III}) sind ungefärbt; die wasserlöslichen besitzen süßen, etwas zusammenziehenden Geschmack und zeigen kein Absorptionsspektrum. Die *Cerisalze* (Ce^{IV}) sind gelb, gelbrot oder braun gefärbt. Die Cerosalze werden durch Oxydationsmittel, wie Ammoniumpersulfat, PbO_2 und Salpetersäure, Hypochlorite usw., in Cerisalze übergeführt. Cerisalze werden durch schweflige Säure, Alkohol, Schwefelwasserstoff und andere Reduktionsmittel unter Entfärbung in Cerosalze verwandelt.

Die nachstehenden Reaktionen betreffen die *Cerosalze*.

a) *Schwefelwasserstoff* verursacht in den Lösungen der Cerosalze keine Fällung; *Schwefelammonium* scheidet weißes *Cerhydroxyd*: $\text{Ce}(\text{OH})_3$, ab.

b) *Kalilauge* und *Ammoniak* fällen weißes, in einem Überschuß des Fällungsmittels nicht lösliches *Cerhydroxyd*: $\text{Ce}(\text{OH})_3$, das nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft eine gelbe Farbe annimmt. Streut man von dem hierbei entstandenen *Cerdioxydhydrat* etwas in eine Lösung von Strychnin in konz. Schwefelsäure (1 : 1000), so tritt eine intensiv blaue, bald in Rotviolett übergehende Färbung auf.

c) *Oxalsäure* scheidet weißes, allmählich kristallinisch werdendes *Cerooxalat* ab, das in überschüssiger Oxalsäurelösung unlöslich ist. Bei Luftzutritt erhitzt, geht das *Cerooxalat* in *Cerdioxyd*: CeO_2 , über, das heiß orangerot, kalt gelblichweiß gefärbt ist.

d) *Kaliumsulfat* (gesättigte Lösung) fällt weißes, in überschüssiger Kaliumsulfatlösung unlösliches *Kaliumcerosulfat*: $3\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$.

e) *Natriumhypochlorit* fällt gelbrotes *Cerdioxydhydrat*: $\text{Ce}(\text{OH})_4$, das sich in heißer Salzsäure unter Chlorentwicklung löst.

f) *Bleisuperoxyd* in geringer Menge zu einer Lösung eines Cerosalzes in verdünnter Salpetersäure gesetzt, ruft, nachdem die Mischung einige Minuten gekocht ist, eine Gelbfärbung der Lösung (von gebildetem *Cerisalze* herrührend) hervor.

g) *Wasserstoffsuperoxyd* färbt die mit Ammoniumacetat versetzte Lösung der Cerosalze braun; beim Schütteln der Mischung scheidet sich braunes, gallertartiges Basisch-Cerdioxydacetat aus. In verdünnten Lösungen tritt nur eine Gelbfärbung ein; beim Erwärmen findet jedoch auch hier Abscheidung von Basisch-Cerdioxydacetat statt. Wird die Lösung eines Cerosalzes zunächst mit Wasserstoffsuperoxyd und dann mit sehr verdünntem Ammoniak versetzt, so erfolgt eine rotbraune Fällung.

h) Die *Borax-* und *Phosphorsalzperle* lösen die Cerverbindungen in der Oxydationsflamme mit gelbroter Farbe, die jedoch beim Erkalten verschwindet. In der Reduktionsflamme resultieren farblose Perlen.

Cerit und *Orthit* werden im fein gepulverten Zustande durch Digestion mit konz. Schwefelsäure, unter Abscheidung von Kieselsäure, gelöst.

9. Molybdän.

a) *Schwefelwasserstoff* erzeugt in geringer Menge in saurer Molybdänsäurelösung eine Blaufärbung, in größerer Menge einen braunen, in Schwefelammonium löslichen Niederschlag (MoS_3). Die über dem braunen Niederschlag befindliche Flüssigkeit ist infolge unvollständiger Fällung meist blau gefärbt. Eine vollständige Fällung als MoS_3 tritt ein, wenn zur Molybdänsäurelösung erst Schwefelammonium und dann Salzsäure zugefügt wird.

b) Betupft man die Molybdänsäure oder deren Salze auf einem muldenförmig gebogenen Platinbleche mit *konz. Schwefelsäure*, erhitzt hierauf bis zum lebhaften Verdampfen der Schwefelsäure, läßt alsdann erkalten und haucht schließlich wiederholt auf das Platinblech, so nimmt die Schwefelsäure eine blaue Färbung an.

c) *Schwefelcyankalium* färbt die salzsaure Lösung der Molybdänsäure und der Molybdate gelb, auf Zusatz von Zink tritt eine schön rote Färbung ein. Äther entzieht der roten Flüssigkeit die färbende Verbindung mit orangeroter, an der Luft karminrot werdender Farbe.

d) *Natriumphosphat* erzeugt bei mäßiger Erwärmung ($40\text{--}50^\circ$) in stark salpetersaurer, die Molybdänsäure *im Überschuß* enthaltender Lösung eine gelbe, kristallinische Fällung (s. S. 49, e).

e) *Zink* ruft in salzsaurer Lösung zunächst eine Blaufärbung hervor, die allmählich in Grün und endlich in Braun übergeht.

f) *Wasserstoffsuperoxyd* ruft in der Lösung der Molybdänsäure in mäßig verdünnter Schwefelsäure eine gelbe bis orange Färbung hervor.

g) Die *Phosphorsalzperle* wird in der reduzierenden Flamme grün, die *Boraxperle* dagegen braun gefärbt. Beide Färbungen verschwinden wieder nahezu in der Oxydationsflamme.

Molybdänglanz liefert in der Phosphorsalzperle Molybdänreaktion, färbt die Flamme zeisiggrün und gibt mit Soda auf der Kohle geschmolzen Hepar. Er löst sich in Königswasser und nach dem Rösten in Ammoniak.

Gelbbleierz liefert auf der Kohle ein Bleikorn und in der Phosphorsalzperle Molybdänreaktion. Es wird durch Digestion mit Salpetersäure, meist unter Abscheidung von Molybdänsäure, zersetzt.

10. Wolfram.

a) *Schwefelwasserstoff* fällt die saure Lösung der Wolframverbindungen nicht. Vermischt man sie aber mit *Schwefelammonium* und darauf mit Salzsäure, so scheidet sich braunes, in Schwefelammonium lösliches *Schwefelwolfram*: WS_3 , ab. Die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit zeigt meist eine blaue Farbe.

b) Säuren fällen aus der Lösung der Wolframate weiße Wolframsäure: H_2WO_4 , die sich beim Kochen gelb färbt, ohne sich im Überschuß der Säure zu lösen.

c) *Zinnchlorür* bewirkt in der Lösung der Wolframate einen gelben Niederschlag, der nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Kochen sich schön blau färbt.

d) *Zink* ruft bei der durch Salzsäure abgeschiedenen Wolframsäure allmählich eine Blaufärbung hervor, die schließlich in Braun übergeht.

e) Die Verbindungen des Wolframs erteilen der *Phosphorsalzperle* in der reduzierenden Lötrohrflamme, namentlich auf Zusatz von etwas Stanniol, eine tiefblaue Färbung, die in der oxydierenden Lötrohrflamme wieder verschwindet. Bei Anwesenheit von Eisen zeigt die Perle eine blutrote Färbung, die jedoch auf Zusatz von Stanniol ebenfalls in Blau übergeht. Die *Boraxperle* wird in der oxydierenden Flamme durch

Wolframverbindungen nicht gefärbt, in der reduzierenden Flamme tritt Gelbfärbung ein.

Wolframit und *Scheelit* liefern in der Phosphorsalzperle die Wolframreaktion und scheiden bei der Digestion mit Königswasser gelbe Wolframsäure ab.

11. Uran.

a) *Schwefelwasserstoff* fällt die Uransalze nicht; *Schwefelammonium* scheidet braunschwarzes *Uranoxysulfid*: UO_2S , ab, das in verdünnten Säuren und in Ammoniumkarbonat löslich ist. Bei Gegenwart von viel Ammoniumkarbonat werden daher die Uransalze durch Schwefelammonium nicht gefällt.

b) *Ammoniak* und *ätzende Alkalien* fallen aus Uranoxydsalzen gelbes, in einem Überschusse des Fällungsmittels unlösliches *Alkaliuranat*.

c) *Ammoniumkarbonat*, *Kalium-* und *Natriumkarbonat* rufen gelbe Fällungen hervor, die sich in einem Überschusse des Fällungsmittels wieder lösen. Beim Kochen letzterer Lösungen tritt von neuem Fällung ein.

d) *Ferrocyankalium* ruft eine tief rotbraune Fällung hervor.

e) *Natriumphosphat* fällt gelblichweißes Uranylphosphat, das unlöslich in Essigsäure, löslich in Mineralsäuren ist.

f) Die *Phosphorsalz-* und die *Boraxperle* lösen die Uranverbindungen in der oxydierenden Flamme mit gelber, beim Erkalten gelbgrün werdender Farbe. In der reduzierenden Flamme geht die Färbung in Grün über.

Uranpecherz liefert in der Phosphorsalzperle die Uranreaktion; es löst sich beim Kochen in Salpetersäure.

12. Palladium.

Das Palladium liefert, je nachdem es als zwei- oder vierwertiges Element fungiert, zwei Reihen von Verbindungen: Pallado- und Palladiverbindungen. Die Palladoverbindungen sind die analytisch wichtigeren und beständigeren. Die Palladiverbindungen gehen leicht in Palladoverbindungen über.

Die nachstehenden Reaktionen beziehen sich auf die Palladoverbindungen.

a) *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* scheiden aus saurer und neutraler Lösung schwarzes Palladiumsulfür: PdS , ab, das unlöslich in Schwefelammonium, löslich in Königswasser ist.

b) *Jodkalium* fällt schwarzes, in verdünnten Säuren unlösliches Palladiumjodür. In einem Überschuß von Jodkalium und von Ammoniak ist das Palladiumjodür löslich.

c) *Quecksilbercyanid* scheidet gelbweißes Palladiumcyanür: $Pd(CN)_2$, ab, schwer löslich in Salzsäure, leicht löslich in Cyankalium und in Ammoniak.

d) *Zinnchlorür* ruft bei Abwesenheit von freier Salzsäure einen schwarzen Niederschlag von Palladium hervor, bei Anwesenheit färbt sich die Lösung zunächst rot, dann braun und endlich grün.

13. Selen.

a) *Alle Selenverbindungen* entwickeln beim Schmelzen mit wasserfreiem Natriumkarbonat auf der Kohle einen Geruch, der an faulen Rettig erinnert, und liefern eine Schmelze, die blankes Silber schwärzt und, mit Säuren übergossen, übelriechendes Selenwasserstoffgas entwickelt.

d) *Selen* (freies) löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe; durch Wasser wird es aus dieser Lösung als rotes Pulver wieder gefällt.

e) *Selen* (freies) verbrennt unter Entwicklung eines weißen Rauches mit blauer Flamme und verbreitet dabei einen Geruch nach faulem Rettig.

d) Schwefelwasserstoff fällt aus der salzsauren Lösung der *selenigen Säure* oder der *Selenite* ein gelbes Gemisch aus Selen und Schwefel, löslich in Schwefelammonium.

e) Schweflige Säure, Zinnchlorür und andere Reduktionsmittel scheiden aus der Lösung der *selenigen Säure* oder der *Selensäure*, sowie der *Selenite* und der *Selenate* allmählich rotes Selen ab, das beim Kochen schwarz wird.

f) *Selensäure* und *Selenate* werden durch Kochen mit Salzsäure unter Chlorentwicklung zu seleniger Säure reduziert.

g) *Selensäure* und *Selenate* werden durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt. Chlorbarium fällt weißes Bariumselenat: BaSeO_4 , unlöslich in Wasser und in verdünnten Säuren, löslich in konz. Salzsäure unter Entwicklung von Chlor.

14. Tellur.

a) *Alle Tellurverbindungen* liefern auf der Kohle in der inneren Lötrohrflamme einen weißen Beschlag; bläst man mit der inneren Lötrohrflamme auf den Beschlag, so verschwindet er unter Grünfärbung der Flamme. Mit Kaliumkarbonat auf der Kohle geschmolzen, liefern die Tellurverbindungen Tellurkalium: K_2Te , das sich in Wasser mit roter Farbe löst und, mit Salzsäure übergossen, unangenehm riechenden Tellurwasserstoff liefert.

b) *Tellur* (freies) löst sich in konz. Schwefelsäure mit karminroter Farbe; Wasser scheidet es mit schwarzgrüner Farbe wieder aus. An der Luft erhitzt, verbrennt das Tellur ohne Geruch mit blauer Flamme zu weißem Tellurigsäureanhydrid: TeO_2 .

c) Aus salzsaurer Lösung der *tellurigen Säure* und der *Tellurite* fällt Schwefelwasserstoff ein schwarzbraunes, in Schwefelammonium lösliches Gemisch aus Tellur und Schwefel; schweflige Säure und Zinnchlorür scheiden schwarzes Tellur ab.

d) *Tellursäure* und *Tellurate* werden beim Kochen mit Salzsäure unter Chlorentwicklung zu telluriger Säure reduziert.

II. Reaktionen einiger organischer Säuren.

1. Bernsteinsäure, Succinate.

a) Die freie Bernsteinsäure kennzeichnet sich zunächst durch ihre Flüchtigkeit (ohne Abscheidung von Kohle), durch den stechenden Geruch ihres Dampfes und durch ihren Schmelzpunkt (184°).

b) *Neutrale Eisenoxydsalze* rufen in Bernsteinsäurelösung sofort oder nach einiger Zeit einen voluminösen, braunen Niederschlag hervor, ohne daß jedoch alles Eisenoxydsalz gefällt wird. Letzteres ist der Fall, sobald die Bernsteinsäure zuvor mit Ammoniak neutralisiert wird.

c) Bernsteinsäure und ihre Salze werden durch *Kalkwasser* nicht gefällt; erst auf Zusatz von Alkohol scheidet sich voluminöses Calciumsuccinat aus.

d) *Bleiacetat* fällt Bleisuccinat, das sowohl in freier Bernsteinsäure, als auch in einem großen Überschuß von Bleiacetat löslich ist.

e) Löst man eine geringe Menge von Bernsteinsäure in einem Reagenzglas in 3 cm^3 Salmiakgeist, dampft auf etwa 1 cm^3 ein, fügt 1 g Zinkstaub

zu und erhitzt dann vorsichtig, schließlich bis zum Glühen, so enthalten die entweichenden Dämpfe *Pyrrrol* und färben daher einen mit rauchender Salzsäure imprägnierten Fichtenspan rot. Letzterer ist jedoch erst nach Vertreibung des Ammoniaks in die Dämpfe einzuführen.

2. Milchsäure, Laktate.

a) Die Milchsäure unterscheidet sich von den meisten bekannteren organischen Säuren durch die schwierige Kristallisierbarkeit (sirupartige Form), die vollständige Geruchlosigkeit, die leichte Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Äther, sowie durch die Entwicklung von Aldehydgeruch beim vorsichtigen Zusatz von Kaliumpermanganatlösung (1 : 100). Auch in der wäßrigen Lösung der Laktate wird durch vorsichtigen Zusatz von Kaliumpermanganatlösung Acetaldehyd gebildet. Filtriert man hierauf die Mischung, macht die farblose Flüssigkeit mit Kalilauge alkalisch, setzt dann Jod-Jodkaliumlösung zu, bis die Braunfärbung eben noch verschwindet, so scheidet sich allmählich Jodoform aus.

b) *Bleiacetat* bewirkt, auch bei Zusatz von Ammoniak, keine Fällung.

c) *Kalkwasser* erzeugt in der Lösung der Milchsäure und der Laktate weder in der Kälte noch beim Kochen eine Fällung.

d) *Eisenchlorid* ruft keine Fällung hervor, auch nicht auf Zusatz von Ammoniak, sondern in letzterem Falle nur eine intensive Rotfärbung. Eine Lösung von 2 Tropfen *Liquor ferri sesquichl.* in 100 cm³ Wasser und 2 Tropfen starker Salzsäure färbt sich durch Milchsäure stark gelb.

e) Die violette Farbe eines Gemisches von 10 cm³ Phenollösung von 4 Proz., 20 cm³ Wasser und 2 g *Liquor ferri sesquichl.* wird durch Milchsäure in Zeisiggrün übergeführt.

f) In Ermangelung empfindlicher und charakteristischer Reaktionen benutzt man zum Nachweis kleiner Mengen von Milchsäure häufig die Formen der *Calcium-* und *Zinksalze* unter dem Mikroskope.

3. Äpfelsäure, Malate.

a) *Kalkwasser* ruft weder in der Kälte noch beim Erhitzen eine Fällung hervor.

b) *Bleiacetat* fällt aus der Lösung der Äpfelsäure und deren Salze weißes, nach längerem Stehen kristallinisch werdendes *Bleimalat*; beim Kochen wird letzteres zum Teil gelöst, zum Teil schmilzt es harzartig zusammen.

c) Durch Erhitzen auf 150° wird die Äpfelsäure in die schwer lösliche, gut kristallisierende *Fumarsäure* übergeführt. Die Mehrzahl der äpfelsauren Salze geht gegen 200° in *fumarsaure Salze* über.

4. Zitronensäure, Citrate.

a) *Kalkwasser*, bis zur alkalischen Reaktion zugesetzt, ruft in der Kälte keine Fällung hervor, beim Kochen scheidet sich *Calciumcitrat* aus, das sich, wenn das Kochen nur kurze Zeit stattfand, beim Erkalten der vor Luftzutritt geschützten Mischung wieder auflöst.

b) *Bleiacetat* fällt weißes *Bleicitrat*: löslich in Salpetersäure, Ammoniak und Alkalicitrat.

c) *Konz. Schwefel säure* löst Zitronensäure und Citrate bei mäßigem Erwärmen (unter 90°) unter lebhafter Entwicklung von Kohlenoxyd und Kohlensäureanhydrid ohne Bräunung auf. Äther entzieht der erkalteten und vorsichtig mit Wasser verdünnten gelb gefärbten Lösung Aceton-

dikarbonsäure, deren Auflösung in Wasser durch Eisenchlorid rotviolett gefärbt wird.

d) Bei raschem Erhitzen an der Luft findet Bräunung und schließlich Verkohlung statt, unter Entwicklung eines eigentümlichen, brenzlichen Geruchs.

e) *Kaliumacetat* ruft auch in der konzentrierten wäßrigen Lösung der Zitronensäure und der Citrate keine Ausscheidung hervor.

f) *Bariumacetatlösung* scheidet, im Überschuß angewendet, aus Alkalicitratlösung oder aus der mit Ammoniak neutralisierten Zitronensäurelösung einen amorphen, in Wasser sehr wenig löslichen Niederschlag ab, der bei längerem Erwärmen kristallinisch wird.

g) Gibt man zu 5 cm³ einer wäßrigen Zitronensäurelösung 1 cm³ Mercurisulfatlösung (0,5 HgO in einem Gemisch von 2 cm³ konz. H₂SO₄ und 10 cm³ Wasser gelöst), erhitzt zum Kochen und fügt 5 Tropfen 2proz. Kaliumpermanganatlösung hinzu, so entsteht ein weißer Niederschlag, der aus einer Quecksilberverbindung der Acetondikarbonsäure besteht.

5. Benzoësäure, Benzoate.

a) Die *freie* Benzoësäure kennzeichnet sich zunächst durch das Äußere, durch die leichte Sublimierbarkeit, durch den Schmelzpunkt (120°) und meist auch durch einen eigentümlichen Geruch (von kleinen Beimengungen aus dem Darstellungsmaterial herrührend).

b) Durch *Kalkwasser* tritt weder in der Kälte noch in der Wärme eine Fällung ein.

c) *Bleiacetat* fällt Benzoësäurelösung nicht, wohl aber die der Benzoate.

d) *Eisenchlorid* scheidet aus der Lösung der Benzoësäure und der Benzoate voluminöses, gelbrotes *Ferribenzoat* aus.

6. Salicylsäure, Salicylate.

a) *Eisenoxydsalze* rufen eine schön violette Färbung hervor.

b) *Kupfersulfat* färbt die Lösung der Salicylsäure und der Salicylate schön grün; freie Mineralsäuren und ätzende Alkalien hindern die Reaktion.

c) *Bleiacetat* fällt Salicylsäurelösung nicht, wohl aber die der Salicylate; der Niederschlag löst sich in Essigsäure und in einem Überschuß des Fällungsmittels, nicht dagegen in Ammoniak.

d) Die freie Salicylsäure schmilzt bei 156—157°; mit *Ätzkalk* im Glühröhrchen erhitzt, tritt Phenolgeruch auf.

<p>Nachweis von <i>Oxalsäure</i>, <i>Bernsteinsäure</i>, <i>Äpfelsäure</i>, <i>Weinsäure</i> und <i>Zitronensäure</i> nebeneinander.</p>	
<p>Die Lösung der freien Säuren oder die Lösung der Alkalisalze (durch Kochen der Substanz mit K_2CO_3 im geringen Überschuß und darauffolgendes Neutralisieren des Filtrats mit Essigsäure zu erhalten) werde bei gewöhnlicher Temperatur zunächst mit Calciumacetat, dann mit Kalkwasser bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt und hierauf bis zur vollständigen Klärung stehen gelassen.</p>	
<p>In Lösung bleiben die Kalksalze der <i>Bernsteinsäure</i>, <i>Äpfelsäure</i> und <i>Zitronensäure</i>.</p>	
<p>Gefällt werden die Kalksalze der <i>Oxalsäure</i> und <i>Weinsäure</i></p>	
<p>Niederschlag wird mit verdünnter Essigsäure gekocht.</p>	
<p>Man erhitzt die filtrierte Flüssigkeit kurze Zeit zum Sieden.</p>	<p>Niederschlag wird mit verdünnter Essigsäure gekocht.</p>
<p>Niederschlag:</p>	<p>Rückstand:</p>
<p><i>Calciumcitrat</i>:</p>	<p><i>Calciumoxalat</i>:</p>
<p>Beim Erkalten der Flüssigkeit sich größtenteils wieder lösend. Weitere Identifizierung durch Bariumacetat usw. (s. S. 106).</p>	<p>In Salzsäure löslich; schwärzt sich nicht beim Erhitzen auf dem Platinbleche (s. auch S. 64).</p>
<p><i>Calciumsuccinat</i>:</p>	<p><i>Calciumtartrat</i>:</p>
<p>Neutrales $FeCl_3$ fällt nach dem Erkalten in der <i>neutralen</i>, eventuell zuvor eingedampften Flüssigkeit flockiges, rotbraunes Ferrisuccinat. Weitere Identifizierung durch die Pyrolyse (s. S. 104).</p>	<p>Auf Zusatz von Ammoniak oder von Kalkwasser bis zur alkalischen Reaktion scheidet sich wieder weißes Calciumtartrat. Letzteres ist in Chlorammonium löslich und schwärzt sich beim Erhitzen auf dem Platinbleche (s. auch S. 65).</p>
<p><i>Calciummalat</i>:</p>	<p><i>Calciummalat</i>:</p>
<p>Bleiacetat fällt aus der erkalteten, <i>neutralen</i>, eventuell zuvor eingedampften Flüssigkeit in einem Überschusse des Fällungsmittels unlösliches Bleimalat (vgl. S. 105).</p>	<p>Ammonium löslich und schwärzt sich beim Erhitzen auf dem Platinbleche (s. auch S. 65).</p>

III. Grundzüge der Analyse von Substanzen, Mineralien usw.,

die die selteneren Elemente enthalten:

V, Ti, Tl, W, Mo, Se, Te, U, Be, Ce, La, Di, (Pr, Nd), Th, Zr, Y, Jr,
Pd, Ru, Os, Jn, Ga usw.

Die Mehrzahl obiger Elemente wird sich schon durch die Färbung der Flamme, sowie durch das Verhalten in der Phosphorsalzperle bemerkbar machen: Färbung in der oxydierenden und in der reduzierenden Lötrohrflamme, in letzterer häufig nach Zusatz von etwas Zinnfolie (vgl. S. 71 u. f.).

Die *Auflösung* bezüglich *Aufschließung* geschieht im allgemeinen in der auf S. 77 u. f., sowie bei den Reaktionen der selteneren Elemente auf S. 98 u. f. angegebenen Weise. Auch die weitere Untersuchung der erzielten Lösungen ist im allgemeinen die systematische des üblichen Ganges.

Ist durch die Vorproben die Anwesenheit eines *Titanits* oder *titan-säurehaltigen Minerals* wahrscheinlich gemacht, so schließe man die sehr fein gepulverte Substanz durch *langanhaltendes Schmelzen* mit KHSO_4 (1 : 6) auf, behandle die Schmelze mit viel *kaltem oder lauwarmem* Wasser, dem einige Tropfen H_2SO_4 zugesetzt sind, und prüfe die erzielte Lösung auf Titansäure wie S. 98 angegeben ist. Durch anhaltendes Kochen ist dann die Titansäure aus dieser Lösung abzuscheiden und das Filtrat in der üblichen Weise auf andere Basen zu prüfen.

Um *Titansäure in Silikaten* nachzuweisen, schließe man durch Schmelzen mit der vierfachen Menge Natrium-Kaliumkarbonat auf und scheidet die Kieselsäure ab (vgl. S. 81 u. f.).

Ein Teil der Titansäure findet sich dann bei der abgeschiedenen Kieselsäure, der andere geht in die salzsaure Lösung und fällt daraus auf Zusatz von Ammoniak (mit Fe, Al usw.).

Um die Titansäure in letzterem Niederschlag zu finden, schmelze man ihn mit KHSO_4 und verfähre, wie oben erörtert ist.

Von der Kieselsäure läßt sich die Titansäure durch wiederholtes Erhitzen mit Flußsäure und Schwefelsäure, oder durch schwaches Glühen mit Fluorammonium trennen. Kieselsäure entweicht hierbei als Fluorsilicium, Titansäure bleibt zurück.

Gruppe A.

Salzsäureniederschlag.

Außer Pb, Ag und Hg (Mercuroverbindungen) können durch HCl noch gefällt werden:

a) Aus neutraler oder schwach salpetersaurer Lösung: Tl.

b) Aus neutraler oder schwach alkalischer Lösung: Wolframsäure (unter Umständen auch SiO_2 und MoO_3); WO_3 , MoO_3 und SiO_2 werden auch durch HNO_3 gefällt. Die Kennzeichnung von Pb und Hg geschieht in der üblichen Weise, ebenso auch die des Ag, wenn *kein Wolfram vorhanden ist*.

<i>Thallium.</i>	<i>Wolfram.</i>	<i>Molybdän.</i>
Weißer, anfangs käsiger, allmählich pulveriger, lichtbeständiger Niederschlag: $TlCl$. Grünfärbung der Flamme. Die heiße wäßrige Lösung gibt mit KJ und H_2PtCl_6 gelbe Fällungen. Vgl. S. 100. Zur weiteren Charakterisierung benutze man das Spektroskop.	Weißer, pulveriger, beim Kochen gelb werdender Niederschlag: WO_3 . Verhalten in der Phosphorsalz- und Boraxperle, sowie Verhalten gegen Zink zu untersuchen (s. S. 102). <i>Wolfram</i> neben <i>Silber</i> . Aus dem NH_3 -Auszug des HCl -Niederschlages werde Ag durch H_2S gefällt, das Ag_2S abfiltriert, ausgewaschen, in HNO_3 gelöst und durch HCl nachgewiesen. Wird das Filtrat vom Ag_2S dann mit HCl schwach angesäuert, so fällt WS_3 . Letzteres ist in der Phosphorsalz- und Boraxperle weiter zu kennzeichnen (s. S. 102).	Weißer, kristallinischer Niederschlag: MoO_3 . In der Phosphorsalz- und Boraxperle zu kennzeichnen (s. S. 102). <i>Wenig</i> H_2S färbt die saure Lösung <i>blau</i> . In NH_3 gelöst, die Lösung <i>in</i> überschüssige HNO_3 gegossen, <i>wenig</i> Na_2HPO_4 zugefügt und einige Zeit beiseite gestellt: allmählich gelber, kristallinischer Niederschlag.

Gruppe B.

Schwefelwasserstoff-Niederschlag.

Außer den auf Tab. I angegebenen Elementen werden durch H_2S in saurer Lösung noch gefällt:

Mo, Se, Te, Pd, Jr, Os, Ru, Rh.

(Bei Gegenwart von V, Mo und auch W pflegt die über dem H_2S -Niederschlage befindliche Flüssigkeit blau gefärbt zu sein.)

Nach vollständiger Ausfällung werde der H_2S -Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen und mit gelbem Schwefelammonium digeriert; [zunächst eine Probe des Niederschlages, und nur wenn etwas in Lösung geht, die ganze Menge. Vgl. Tab. I].

a) *In* $(NH_4)_2S$ *sind unlöslich*: HgS , CuS , PbS , CdS , Bi_2S_3 , PdS , OsS_4 , Ru_2S_3 ; Rh_2S_3 .

b) *In* $(NH_4)_2S$ *sind löslich*: As_2S_3 , Sb_2S_3 , SnS_2 , Au_2S_2 , PtS_2 , JrS_2 , MoS_3 , SeS_2^* , TeS_2^* .

a) *In* $(NH_4)_2S$ *unlöslicher Teil*.

Da Pd, Ru, Rh, Os nur bei der Analyse der Platinmetalle in Frage kommen (worüber Spezialwerke zu befragen sind), so ist dieser Teil des H_2S -Niederschlages direkt nach Tab. I zu untersuchen.

*) Gemische aus Schwefel mit Selen, bzw. Tellur (s. S. 103 u. 104).

b) In $(NH_4)_2S$ löslicher Teil.

α) Bei Abwesenheit von Pt, Au und Jr.

Man trockne den durch HCl und darauffolgendes gelindes Erwärmen aus der Schwefelammonium-Lösung abgeschiedenen Niederschlag, mische ihn innig mit je der gleichen Menge Na_2CO_3 und $NaNO_3$ und trage das Gemenge in kleinen Portionen in einen Porzellantiegel ein, in dem 2 Teile $NaNO_3$ bei *mäßiger Wärme* zum Schmelzen gebracht sind. Ist alles oxydiert, so gieße man die Schmelze in einen Porzellanscherben, weiche sie nach dem Erkalten mit kaltem Wasser auf, filtriere das Ungelöste ($NaSbO_3$ und SnO_2) ab, wasche es mit Wasser und Alkohol zu gleichen Teilen aus, löse es in HCl und untersuche die Lösung nach Tab. II, β auf Sb und Sn.

Die Temperatur der Schmelze darf nicht zu hoch gesteigert und das Schmelzen nicht zu lange ausgedehnt werden, um die Bildung von wasserlöslichem Na_2SnO_3 zu verhüten.

Das Filtrat von $NaSbO_3$ und SnO_2 oder bei deren Abwesenheit die Lösung der Schmelze, welche eventuell Na_3AsO_4 , Na_2MoO_4 , Na_2SeO_4 und Na_2TeO_4 enthält, werde eingedampft, in 3 Teile geteilt und diese auf As, Se und Te, sowie auf Mo in nachstehender Weise geprüft:

I. Teil: <i>Arsen.</i>	II. Teil: <i>Selen, Tellur.</i>	III. Teil: <i>Molybdän.</i>
<p>Die Lösung werde mit HNO_3 sauer gemacht und a) mit Ammonmolybdat-Lösung <i>im Überschuß</i> erwärmt: Gelber, kristallinischer Niederschlag. b) mit $AgNO_3$-Lösung versetzt und mit Ammoniak geschichtet: Rotbraune Zone. c) mit Ammoniak und Magnesiamixtur versetzt: <i>allmählich</i> kristallinischer Niederschlag, eventuell nach 24 Stunden zu sammeln, mit NH_3 auszuwaschen, in verdünnter H_2SO_4 zu lösen und mit viel H_2S-Wasser (erwärmen), oder mit Bettendorfschem Reagens oder im Marshschen Apparat zu prüfen.</p>	<p>Die Lösung werde mit <i>starker</i> Salzsäure einige Zeit gekocht: Bildung von H_2SeO_3 u. H_2TeO_3 unter Chlorentwicklung. Dann erwärme man die Flüssigkeit mit schweflicher Säure und lasse sie einige Zeit stehen. <i>Selen:</i> allmählich rote Abscheidung: Se. <i>Tellur:</i> allmählich schwarze Abscheidung: Te. Se und Te sind nötigenfalls nach S. 103 u. 104 weiter zu kennzeichnen. <i>Trennung des Se vom Te.</i> Man sammle den durch SO_2 erzeugten Niederschlag, trockne ihn, schmelze ihn mit KCN, löse die Schmelze in Wasser und setze die klare Lösung in einer Schale der Luft aus: allmähliche Abscheidung von schwarzem Te. Se bleibt hierbei in Lösung und kann aus dem Filtrat vom ausgeschiedenen Te durch HCl <i>allmählich</i> als rotes Pulver ausgeschieden werden.</p>	<p>Die Lösung werde mit HCl oder HNO_3 angesäuert und dann, wie S. 102 angegeben ist, auf Molybdän geprüft.</p>

β) Bei vermutlicher Anwesenheit von Pt, Au und Jr.

Man mische den trocknen, eventuell die Sulfide des As, Sb, Sn, Mo, Se, Te, Pt, Au, Jr enthaltenden Niederschlag innig mit 1 Teil $\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3$ und 5 Teilen $\text{NH}_4 \cdot \text{Cl}$ und erhitze das Gemisch in einem trocknen Reagenzglas, oder besser in einem Porzellanschiffchen, das sich in einem horizontal liegenden Glasrohr (1,5 cm weit, 30—40 cm lang) befindet, in einem langsamen Luftstrom. Als Sublimationsrückstand verbleiben: Pt, Au, Jr als Metalle; während As, Sb, Sn, Mo, Se und Te sich in dem entstandenen Sublimat befinden. Pt, Au und Jr werden durch Zerschneiden des Reagenzglases oder durch Herausnehmen des Schiffchens von dem Sublimat getrennt, in Königswasser gelöst und die Lösung nach Tab. II auf Pt und Au geprüft; Jr bleibt hierbei im wesentlichen zurück. Das Sublimat, das eventuell As, Sb, Sn, Mo, Se, Te enthält, wird in Salzsäure gelöst und werden aus der Lösung die Elemente als Schwefelverbindungen durch H_2S abgeschieden. Die weitere Untersuchung der letzteren geschieht dann nach a), s. S. 110.

Gruppe C.

Schwefelammoniumniederschlag.

Aus alkalischen Lösungen werden bei Gegenwart von NH_4Cl außer den auf Tab. III angegebenen Elementen gefällt:

als Sulfide: U, Tl, In und Ga;

als Hydroxyde: Be, Th, Zr, Y, Ce, La, Di, Ta, Nb, Er.

Der Fall, daß alle diese Elemente gleichzeitig nebeneinander vorhanden sind, kommt in praxi nie vor, vielmehr wird es sich immer nur um Scheidung gewisser, zueinander in Beziehung stehender oder gemeinsam vorkommender Elemente handeln.

Der gut ausgewaschene Schwefelammoniumniederschlag werde mit kalter Salzsäure (5 Proz. HCl) im Überschuß geschüttelt; es bleiben CoS und NiS im wesentlichen ungelöst (s. Tab. III). Die erzielte salzsaure Lösung werde hierauf mit HNO_3 gekocht (um Ferrosalze zu oxydieren), alsdann mit NH_3 übersättigt und der entstehende Niederschlag (c) sofort von der Flüssigkeit (d) abfiltriert (s. Tab. III).

1. Die Lösung d kann enthalten: Mn, Zn, Ga und Tl.

Die Trennung geschieht nach der Tab. III; Ga und Tl verbleiben hierbei mit dem Zink in Lösung und sind evtl. durch das Spektroskop nachzuweisen. Tl kann, nach dem Neutralisieren der alkalischen Lösung mit HNO_3 und Eindampfen, evtl. auch durch KJ nachgewiesen werden (s. S. 100). Der Nachweis des Tl kann auch direkt in einer Probe des $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Niederschlags geführt werden. (Lösen in verdünnter H_2SO_4 gelinde erwärmen bis H_2S entfernt ist, dann mit NH_3 annähernd neutralisieren und mit KJ prüfen.)

2. Der Niederschlag c kann enthalten: Die Hydroxyde des Fe, Cr, Al, Be, U, In, Ce, La, Di, Y, Er, Ta, Nb, Th, Zr und das Phosphat des Ca; die Phosphate des Ba, Sr und Mg, ebenso Oxalate des Ca, Ba und Sr dürften im Verein mit obigen Elementen in praxi kaum vorkommen. In ist spektroskopisch nachzuweisen.

Der Niederschlag werde mit kalter, konz. Kalilauge im Überschuß geschüttelt, die Mischung etwas mit Wasser verdünnt und filtriert:

<p><i>In Lösung gehen:</i> $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Be}(\text{OH})_2$ und $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Die Lösung werde mit H_2O verdünnt und längere Zeit gekocht; es werden abgeschieden: $\text{Cr}(\text{OH})_3$ und $\text{Be}(\text{OH})_2$. $\text{Al}(\text{OH})_3$ bleibt in Lösung und kann durch konz. NH_4Cl-Lösung aus der filtrierten Flüssigkeit gefällt werden.</p> <p><i>Trennung von Cr und Be.</i> Der Niederschlag werde mit 2 Teilen KClO_3 und 2 Teilen K_2CO_3 im Platintiegel geschmolzen, die Schmelze mit Wasser aufgeweicht und die Lösung mit HNO_3 angesäuert. <i>Be</i> wird durch NH_3 im geringen Überschuß gefällt; <i>Cr</i> bleibt mit gelber Farbe gelöst.</p>	<p><i>Ungelöst bleiben:</i> die Hydroxyde des Fe, U und der selteneren Elemente, ebenso $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [eventuell auch etwas $\text{Cr}(\text{OH})_3$ und $\text{Al}(\text{OH})_3$]. Der Niederschlag werde wiederholt längere Zeit mit konz. Ammoniumkarbonatlösung kalt geschüttelt.</p> <p><i>Es bleiben ungelöst:</i> $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ und eventuell auch etwas $\text{Cr}(\text{OH})_3$ und $\text{Al}(\text{OH})_3$. [Über deren Trennung s. Tab. III, IV und V.]</p> <p><i>Gelöst werden:</i> die Hydroxyde des U, Ce, La, Di, Y, Er, Ta, Nb, Zr u. Th.</p> <p><i>U.</i> Eine Probe dieser Lösung werde mit HCl angesäuert und mit $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ versetzt: braunroter Niederschlag. Der Rest der Lösung werde zum Kochen erhitzt: <i>Th</i>, <i>Zr</i>, <i>Y</i> werden abgeschieden.</p> <p>Aus dem eingeeengten Filtrate scheidet konz. Oxalsäurelösung im <i>Überschuß</i>: Ce, La, Di ab. (Nach längerem Stehen auch U.)</p>
--	--

Gruppe D und E.

Das Filtrat vom $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Niederschlage kann bei brauner oder braunroter Färbung außer den alkalischen Erden usw. noch *Ni*, *V* und *W* enthalten. Man säure es mit HCl schwach an, filtriere den Niederschlag (*N*) ab, wasche ihn aus und schmelze ihn nach dem Trocknen mit KNO_3 und Na_2CO_3 . Nach dem Aufweichen mit Wasser bleibt *NiO* ungelöst. Die Lösung werde mit so viel festem NH_4Cl versetzt, daß noch etwas ungelöst bleibt. *V* wird nach einiger Zeit als Ammoniumvanadat abgeschieden; es werde gesammelt und nach S. 98 gekennzeichnet. Das Filtrat von Ammoniumvanadat werde mit HCl im Überschuß eingedampft, der Rückstand mit Wasser ausgezogen und das Ungelöste in der Phosphorsalz- und Boraxperle auf *W* geprüft. Das Filtrat vom Niederschlag (*N*) ist alsdann in der üblichen Weise nach *Gruppe D* auf *Ca*, *Sr* und *Ba*, sowie nach *Gruppe E* auf *Mg*, *K*, *Na*, *Li* zu prüfen. *Rb* und *Cs*, welche eventuell mit den Alkalien in *Gruppe E* zurückbleiben, sind spektroskopisch nachzuweisen.

Unlöslicher Rückstand.

Bei Berücksichtigung der selteneren Elemente kann der in Königswasser unlösliche Rückstand noch enthalten die Sauerstoffverbindungen des Be, Ti, W, Mo, Th, Zr, Ce, Ta, Nb und die Platinmetalle Ir, Os, Ru, Rh. In vielen Fällen wird dann die Phosphorsalzperle in der reduzierenden Flamme blau, violett oder blutrot (bei Gegenwart von Fe), namentlich unter Zusatz von etwas Stanniol, gefärbt werden. Man schließe zunächst durch anhaltendes Schmelzen im Silbertiegel mit KOH und KNO_3 auf und extrahiere die Schmelze mit heißem Wasser. Das Ungelöste schließe man mit KHSO_4 (1 : 6) auf und löse in viel Wasser. Die hierbei erhaltenen Lösungen sind dann nach obigen Angaben weiter zu prüfen.

Sachverzeichnis.

	Seite		Seite
Äpfelsäure	105	Ionenlehre	2
Aluminium	19	Kalium	12
Ameisensäure	62	Kieselsäure	53
Ammoniumverbindungen	14	Kobalt	21
Antimon	38	Kohlensäure	53
Antimonoxyde	83	Kolloidale Lösungen	10
Arsen	38	Kupfer	33
Arsenige Säure	49	Lithium	13
Arsensäure	51	Magnesium	17
Barium	16	Mangan	28
Benzoessäure	106	Massenwirkungsgesetz	7
Bernsteinsäure	104	Mercuriverbindungen	31
Beryllium	100	Mercurverbindungen	30
Blei	35	Metaphosphorsäure	47
Borsäure	52	Milchsäure	105
Bromsäure	56	Molybdän	102
Bromwasserstoff	56	Natrium	13
Cadmium	37	Nickel	23
Cäsium	100	Oxalsäure	63
Calcium	15	Palladium	103
Cer	101	Perchlorate	55
Chlorsäure	55	Persulfate	45
Chlorwasserstoff	54	Phosphorige Säure	48
Chrom Eisenstein	82	Phosphorsäure	47
Chromverbindungen	20	Platin	41
Chromsäure	61	Pyrophosphorsäure	47
Cyanide 59, 74, 79, 91		Quecksilber	30
Cyanwasserstoff	59	Rhodianwasserstoff 61, 74, 79	
Einleitung	1	Rubidium	100
Eisen	25	Salicylsäure	106
Essigsäure	63	Salpetersäure	46
Ferricyanide 60, 74, 80		Salpetrige Säure	47
Ferrocyanide 60, 74, 80		Schwefel	92
Ferriverbindungen	26	Schwefelmetalle	45
Ferrowerbindungen	25	Schwefelsäure	43
Fluoride 58, 73, 79		Schwefelwasserstoff	45
Fluorwasserstoff	58	Schweflige Säure	44
Gold	42	Selen	103
Gruppeneinteilung der Anionen	88	Silber	32
Hypochlorite	54	Silikate	80
Hypophosphite	48	Stanniverbindungen	41
Jodsäure	58	Stannverbindungen	40
Jodwasserstoff	57	Strontium	16
		Sulfate, natürliche	83

Sachverzeichnis.

	Seite		Seite
Tellur	104	Vanadin	98
Thallium	100	Vorprüfung	67
Thiosulfate	43	Weinsäure	64
Thorium	99	Wismut	36
Titan	98	Wolfram	102
Überchlorsäure	55	Zink	27
Überschwefelsäure	45	Zinn	40
Unterchlorige Säure	54	Zinnstein	83
Unterphosphorige Säure	48	Zirkon	99
Unterschweflige Säure	43	Zitronensäure	105
Uran	103		

Der Gang der qualitativen Analyse. Für Chemiker und Pharmazeuten bearbeitet von Dr. **Ferdinand Heinrich**, Professor an der Universität Erlangen. Mit 4 Textabbildungen. 1919. Preis M. 2.80

Qualitative Analyse auf präparativer Grundlage. Von Professor Dr. **W. Strecker**, Privatdozent an der Universität Greifswald. Mit 16 Textfiguren. 1913. Preis M. 5.—; gebunden M. 5.60

Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse. Von **Alfred Stock** und **Arthur Stähler**. Dritte, durchgesehene Auflage. Mit 36 Textfiguren. 1920. Preis M. 16.—

Einführung in die Chemie. Ein Lehr- und Experimentierbuch. Von **Rudolf Ochs**. Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 244 Textfiguren und 1 Spektraltafel. 1921. Gebunden Preis M. 48.—

Lehrbuch der analytischen Chemie. Von Dr. **H. Wöbling**, Dozent und etatsmäßiger Chemiker an der Bergakademie zu Berlin. Mit 83 Textabbildungen und einer Löslichkeitstabelle. 1911. Preis M. 8.—

Grundriß der anorganischen Chemie. Von Professor **Fr. Swarts** (Gent). Autorisierte deutsche Übersetzung von Dr. **W. Cronheim** (Berlin). Mit 82 Abbildungen. 1911. Preis M. 14.—

Stereochemie. Von **A. W. Stewart**. Deutsche Bearbeitung von Dr. **Karl Löffler** (Breslau). Mit 87 Textfiguren. 1908. Preis M. 12.—; gebunden M. 14.50

Praktikum der Elektrochemie. Von Professor Dr. **Franz Fischer**, Vorsteher des elektrochemischen Laboratoriums der Technischen Hochschule Berlin. Mit 40 Textfiguren. 1912. Gebunden Preis M. 5.—

Verlag von Julius Springer in Berlin W 9

Kurzes Lehrbuch der physiologischen Chemie. Von Dr. **Paul Hári**, o. ö. Professor der physiologischen und pathologischen Chemie an der Universität Budapest. Zweite, verbesserte Auflage. Mit 6 Textabbildungen. 1922. Gebunden Preis M. 99.—

Lehrbuch der Physiologie des Menschen. Von Dr. med. **Rudolf Höber**, o. ö. Professor der Physiologie und Direktor des Physiologischen Instituts der Universität Kiel. Zweite, durchgesehene Auflage. Mit 243 Textabbildungen. 1920. Gebunden Preis M. 38.—

Vorlesungen über Physiologie. Von Professor Dr. **M. von Frey**, Vorstand des Physiologischen Instituts der Universität Würzburg. Dritte, neubearbeitete Auflage. Mit 142 Textfiguren. 1920. Preis M. 28.—; gebunden M. 35.—

Praktische Übungen in der Physiologie. Eine Anleitung für Studierende. Von Dr. **L. Asher**, o. Professor der Physiologie, Direktor des Physiologischen Instituts der Universität Bern. Mit 21 Textfiguren. 1916. Preis M. 6.—

Physiologisches Praktikum. Chemische, physikalisch-chemische und physikalische Methoden. Von Geh. Med.-Rat Professor Dr. **Emil Abderhalden**, Direktor des Physiologischen Instituts der Universität Halle a. S. Zweite, verbesserte und vermehrte Auflage. Mit 287 Textabbildungen. 1919. Preis M. 16.—; gebunden M. 18.80

Die physikalisch-chemischen Grundlagen der Biologie. Mit einer Einführung in die Grundbegriffe der höheren Mathematik. Von Dr. phil. **E. Eichwald**, ehemaliger Assistent, und Dr. phil. **A. Fodor**, erster Assistent am Physiologischen Institut der Universität Halle a. S. Mit 119 Textabbildungen und 2 Tafeln. 1919. Preis M. 42.—; gebunden M. 48.—

Der Gebrauch von Farbenindikatoren. Ihre Anwendung in der Neutralisationsanalyse und bei der colorimetrischen Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration. Von Dr. **J. M. Kolthoff**, Konservator am Pharmazeutischen Laboratorium der Reichs-Universität Utrecht. Mit 7 Textabbildungen und einer Tafel. 1921. Preis M. 45.—

Chemie der organischen Farbstoffe. Von Dr. **Fritz Mayer**, a. o. Hon.-Professor an der Universität Frankfurt a. M. Mit 5 Textfiguren. 1921. Preis M. 69.—; gebunden M. 75.—

Hierzu Teuerungszuschläge

Verlag von Julius Springer in Berlin W 9

Einfaches pharmakologisches Praktikum für Mediziner.
Von **R. Magnus**, Professor der Pharmakologie in Utrecht. Mit 14 Ab-
bildungen. 1921. Mit Schreibpapier durchschossen. Preis M. 14.—

**Anleitung zur Darstellung phytochemischer Übungs-
präparate** für Pharmazeuten, Chemiker, Technologen u. a. Von
Dr. **D. H. Wester**. Mit 59 Textfiguren. 1913.
Preis M. 3.60; gebunden M. 4.20

Allgemeine und physiologische Chemie der Fette. Für
Chemiker, Mediziner und Industrielle. Von **F. Ulzer** und **J. Klimont**.
Mit 9 Textabbildungen. 1906. Preis M. 8.—

Einführung in die physikalische Chemie für Biochemiker,
Mediziner, Pharmazeuten und Naturwissenschaftler. Von Dr. **Walther
Dietrich**. Mit 6 Abbildungen. 1921. Preis M. 20.—

Praktikum der physikalischen Chemie, insbesondere der
Kolloidchemie, für Mediziner und Biologen. Von Professor Dr.
Leonor Michaelis. Mit 32 Textabbildungen. 1921. Preis M. 26.—

Fachausdrücke der physikalischen Chemie. Ein Wörterbuch
von Dr. **Bruno Kisch**, Privatdozent an der Universität Köln a. Rh.
1919. Preis M. 4.80

Landolt - Börnstein, Physikalisch - Chemische Tabellen.
Vierte, umgearbeitete und vermehrte Auflage unter Mitwirkung
hervorragender Fachgelehrter und mit Unterstützung der Preußischen
Akademie der Wissenschaften herausgegeben von Professor Dr.
Richard Börnstein (Berlin) und Professor Dr. Walther A. Roth
(Greifswald). Unveränderter Neudruck 1920.
Gebunden Preis M. 360.—

Hierzu Teuerungszuschläge

Beilsteins Handbuch der organischen Chemie. Vierte Auflage. Die Literatur bis 1. Januar 1910 umfassend. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Bearbeitet von **Bernhard Prager** und **Paul Jacobson**. Unter ständiger Mitwirkung von **Paul Schmidt** und **Dora Stern**.

Erster Band: Leitsätze für die systematische Anordnung— Acyclische Kohlenwasserstoffe, Oxy- und Oxo-Verbindungen. 1918.

Preis M. 75.—; gebunden M. 130.— (einschl. Verlagsteuerzuschlag)
Zweiter Band: Acyclische Monocarbonsäuren und Polycarbonsäuren. 1920.

Preis M. 78.—; gebunden M. 120.— (einschl. Verlagsteuerzuschlag)
Dritter Band: Acyclische Oxy-Carbonsäuren und Oxo-Carbonsäuren. 1921.

Preis M. 316.—; gebunden M. 358.— (einschl. Verlagsteuerzuschlag)
Vierter Band: Acyclische Sulfinsäuren und Sulfonsäuren. Acyclische Amine, Hydroxylamine, Hydrazine und weitere Verbindungen mit Stickstoff-Funktionen. Acyclische C-Phosphor-, C-Arsen-, C-Antimon-, C-Wismut-, C-Silicium-Verbindungen und metallorganische Verbindungen. 1922. Preis M. 352.—; gebunden M. 412.—

Literatur-Register der organischen Chemie. Geordnet nach M. M. Richters Formelsystem. Herausgegeben von der **Deutschen Chemischen Gesellschaft**, redigiert von **Robert Stelzner**. Dritter Band, umfassend die Literatur-Jahre 1914 und 1915. 1921.

Preis M. 480.—; gebunden M. 513.—

Untersuchungen über Depside und Gerbstoffe. (1908—1919.)
Von **Emil Fischer**. 1919. Preis M. 36.—

Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine (1899—1906). Von **Emil Fischer**. 1906. Preis M. 16.—

Untersuchungen in der Puringruppe (1882—1906). Von **Emil Fischer**. 1907. Preis M. 15.—

Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente (1884—1908). Von **Emil Fischer**. 1909.
Preis M. 22.—; gebunden M. 24.—

Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente II (1908—1919). Von **Emil Fischer**†. Herausgegeben von **M. Bergmann**, **Emil Fischer**, **Gesammelte Werke**. Herausgegeben von **M. Bergmann**. 1922. Preis M. 186.—; gebunden M. 219.—

Aus meinem Leben. Von **Emil Fischer**. Mit drei Bildnissen. (**Emil Fischer**, **Gesammelte Werke**. Herausgegeben von **M. Bergmann**.) 1922. Gebunden Preis M. 96.—
In Geschenk-Pappband gebunden Preis M. 75.—

Druckfehlerverzeichnis.

Seite 13, Fußnote ¹⁾ Zeile 2, lies »Natriumnitrit«
statt Natriumnitrat.

Seite 19, Zeile 8, ist vor Schwefelammonium ein
Klammerzeichen »(« zu setzen.

Schmidt-Gadamer, Qualit. Analyse. 9. Aufl.

78. 5. 22. 31,5