Erster Teil.

Übungsbeispiele zur chemischen Analyse.

I. Kupfersulfat (Kupfervitriol) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Chrysfall

Man löse ein bohnengroßes Stück des Salzes in einem zur Hälfte mit Wasser gefüllten Reagenzglase unter Erwärmen und nehme für jede Reaktion etwa $^1/_{10}$ dieser Lösung. Vor dem Zusetzen der Reagentien verdünne man jeden Teil mit der 5—6 fachen Menge Wasser. Aus der blauen Lösung, welche sauer reagiert, d. h. blaues Lackmuspapier rötet, fällt:

†**1.**[1]) Eisen oder Zink metallisches Kupfer. Man werfe in die mit einem Tropfen Salzsäure versetzte Lösung ein Stückchen Zink; es überzieht sich bald mit rotem, schwammigem Kupfer.

***2.**[1]) Schwefelwasserstoffwasser (das 6—8 fache Volumen zur konz. Kupferlösung) braunschwarzes Cuprisulfid. — Denselben Niederschlag erhält man, wenn man Schwefelwasserstoffgas in die kalte verdünnte Lösung einleitet.

3. Schwefelammonium (4—5 Tropfen) dasselbe. —

Man vereinige die bei 2. und 3. erhaltenen Niederschläge, erwärme, lasse den Niederschlag sich zu Boden setzen, gieße die überstehende Flüssigkeit so viel als möglich behutsam ab (dekantieren) und teile die den Niederschlag enthaltende Flüssigkeit in zwei Teile.

a) Zu dem einen Teil füge man einige (6—8) Tropfen Salpetersäure und erwärme; das Sulfid löst sich unter Entwicklung roter Dämpfe und unter Hinterlassung von flockigem, schmutzig grau gefärbtem Schwefel, der in der Flüssigkeit schwimmt.

b) Zu dem anderen Teil gebe man etwas Salzsäure und koche; das Sulfid bleibt unverändert.

†**4.** Kalium- oder Natriumhydroxyd (10—20 Tropfen) blaues Hydroxid, das beim Kochen zu dunkelbraunem Oxyd wird.

---

[1]) Mit † sind die zu einer quantitativen Übung geeigneten Reaktionen bezeichnet, mit * die für jedes Metall charakteristischen Reaktionen.

*5. Ammoniak (2—3 Tropfen) blaugrünes, basisches Salz, das sich in mehr zugesetztem Ammoniak mit blauer Farbe löst. Es bildet sich Cupriammoniumsulfat, $CuSO_4$, $4NH_3$, H_2O. Sehr empfindliche Reaktion.

6. Ammoniumkarbonat (8—10 Tropfen) blaugrünes, basisches Kupferkarbonat, das sich im Überschuß des Fällungsmittels mit dunkelblauer Farbe löst.

7. Natriumkarbonat (8—10 Tropfen) blaugrünes, basisches Kupferkarbonat, das beim Kochen in das Oxyd übergeht.

*8. Kaliumeisencyanür (einige Tr.) rotbraunes Kupfereisencyanür. Man vergleiche die Empfindlichkeit dieser Reaktion mit der unter 5. angegebenen.

†*9. Baryumchlorid (einige Tr.) weißes Baryumsulfat, das in Säuren (4—5 Tr. Salz- oder Salpetersäure) unlöslich ist.

†α) Kristallwasser. Ein Körnchen des blauen Salzes erhitze man in einem unten zugeschmolzenen Glasröhrchen. Es wird hellgrau, und das entweichende Kristallwasser verdichtet sich an der Wand des Röhrchens zu Tropfen.

β) Boraxperle. Man tauche das glühende Ende eines zum Öhr umgebogenen Platindrahtes in pulverisierten Borax und erhitze das am Draht haftende Salz in einer Flamme. Der Borax bläht sich auf, indem sein Kristallwasser fortgeht, und schmilzt dann zu einer klaren Perle. Mit der Perle schmilzt man ein äußerst kleines Körnchen Kupfervitriol vor dem Lötrohr zusammen; nach dem Erkalten ist die Perle blau gefärbt.

γ) Reduktion. Ein Körnchen Kupfervitriol mische man mit der 4—8fachen Menge entwässerter Soda und schmelze das vorher etwas angefeuchtete Gemenge auf einem Stück Holzkohle mit der inneren Lötrohrflamme gut durch. Die Schmelze ist von Kupferflittern braun gefärbt und enthält Schwefelnatrium (Hepar). Bringt man diese mit einem Tropfen Wasser auf eine blanke Silbermünze, so entsteht ein brauner Fleck von Schwefelsilber.

δ) Metallisches Kupfer. Man erhitze ein kleines Stück Kupfer vor dem Lötrohr auf Kohle. Es schmilzt und verbrennt oberflächlich zu schwarzem Oxyd. — Einige Kupferdrehspäne erwärme man mit 5 Tropfen Salpetersäure. Das Metall löst sich unter lebhafter Entwicklung rotbrauner Dämpfe; die blaue Lösung enthält Kupfernitrat. — Von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure werden die Drehspäne auch beim Erwärmen kaum angegriffen; bei Luftzutritt bildet die erstere nach einigen Tagen

eine grüne Lösung von Cupro- oder Cuprichlorid, die letztere eine blaue Lösung von Cuprisulfat. — Wie wirkt heiße konzentrierte Schwefelsäure?

II. Zink Zn^{II}.

†α) Auflösung. Man übergieße einige Stückchen Zink mit Salzsäure und erwärme mäßig, so daß nach dem Aufhören der Gasentwicklung (Gleichung!) noch etwas Zink ungelöst bleibt. Aus der nun neutralen, mit der 10fachen Menge Wasser zu verdünnenden Lösung von Zinkchlorid fällt:

1. Schwefelwasserstoff weißes Schwefelzink. Die Fällung ist unvollständig, weil die Reaktion umkehrbar ist; auf Zusatz von Salzsäure löst sich der Niederschlag. Setzt man zu einem andern Teil der Zinklösung einige (etwa 5) Tropfen Salzsäure und dann Schwefelwasserstoff, so entsteht der Niederschlag überhaupt nicht.

†*2. Schwefelammonium (4—6 Tropfen zu der vorher stark verdünnten Lösung) weißes Schwefelzink. Zu dem Niederschlage füge man, nachdem die überstehende Flüssigkeit abgegossen, Salzsäure; er löst sich. Eine weißliche Trübung, die nicht verschwindet, rührt von ausgeschiedenem Schwefel her; sie ist besonders stark bei Anwendung von gelbem Schwefelammonium.

*3. Kalium- oder Natriumhydroxyd (einige Tropfen) weißes Zinkhydroxyd, das sich auf Zusatz von mehr Alkali wieder auflöst. Aus dieser Lösung fällt Schwefelwasserstoff Schwefelzink (vgl. XIII, 3).

4. Ammoniak (erst wenige Tropfen, dann mehr) verhält sich ebenso. Setzt man vorher Salmiak oder ein anderes Ammoniumsalz zu der Lösung, so entsteht durch Ammoniak kein Niederschlag. Derselbe bleibt deshalb auch aus, wenn die Lösung viel freie Säure enthielt.

5. Natriumkarbonat (6—8 Tropfen) weißes, basisches Zinkkarbonat. Die Kohlensäure entweicht teilweise, namentlich aus konzentrierter, vorher etwas erwärmter Lösung.

β) Man glühe ein kleines Stück Zink auf der Kohle vor dem Lötrohr. Das Zink verbrennt unter Bildung eines weißen Rauches, der sich zum Teil auf der Kohle absetzt; die Kohle beschlägt. Dieser Beschlag ist in der Hitze gelb, nach dem Erkalten aber weiß.

*γ) Glüht man Zinksalze mit der 6fachen Menge Soda auf Kohle vor dem Lötrohr, so geben sie denselben Beschlag, aber kein Metallkorn.

III. Manganosulfat $MnSO_4 \cdot 4H_2O$.

Man löse eine Messerspitze voll des Salzes in einem zur Hälfte mit Wasser gefüllten Reagenzglase unter Erwärmen. Aus der mit noch mehr Wasser verdünnten Lösung fällt:

1. Schwefelwasserstoff nichts.

*2. Schwefelammonium fleischfarbenes Schwefelmangan, das nach kurzer Zeit an der Luft dunkelbraun wird. Es ist leicht löslich in verdünnten Säuren (Trübung, vgl. II, 2).

*3. Kalium- oder Natriumhydroxyd (5—6 Tr.) weißes Manganohydroxyd, das bei Luftzutritt braun wird.

4. Ammoniak denselben Niederschlag. Die Fällung ist unvollständig und unterbleibt ganz bei Anwesenheit von genügend viel Ammoniumsalzen (vgl. II, 4).

5. Natriumkarbonat (5—6 Tr.) weißes Manganokarbonat.

*6. Baryumchlorid fällt — (vgl. I, 9).

α) Reduktion. Wird eine Probe des Salzes mit der 6fachen Menge Soda auf Kohle vor dem Lötrohr zusammengeschmolzen, so schwärzt die Schmelze feuchtes Silber (vgl. I, γ).

*β) Oxydation. Man schmelze eine kleine Menge Soda und Salpeter auf dem Platinblech zusammen, bringe auf die erkaltete farblose Schmelze eine äußerst geringe Menge des Mangansalzes und glühe wiederum. Die Schmelze wird sofort grün, indem sich Kaliummanganat bildet. Hat man zuviel von der Manganverbindung angewandt, so erscheint die Schmelze schwarz.

γ) Die Boraxperle wird durch das Salz violett gefärbt.

IV. Eisen $Fe^{II\ u.\ III}$.

†α) Auflösung. Man erwärme einige kleine eiserne Nägel oder etwas dünnen Eisendraht mit Salzsäure so lange, bis die Gasentwicklung vollständig aufgehört hat, gieße die Lösung von dem noch ungelösten Eisen und einigen wenigen schwarzen Flocken (Kohlenstoff) ab und teile sie in 2 Teile. Der eine Teil wird mit der 10fachen Menge Wasser verdünnt. Es fällt aus dieser Lösung von Eisenchlorür oder

Ferrochlorid $FeCl_2$:

1. Schwefelwasserstoff nichts.

*2. Schwefelammonium (3—5 Tr.) schwarzen Ferrosulfid, leicht löslich in verdünnten Säuren (Trübung, vgl. II, 2).

3. Kalium- oder Natriumhydroxyd grünliches Ferro-

hydroxyd, das im obern Teil des Reagenzglases, woselbst die Luft zutreten kann, schmutzig grün, dann schwarz und schließlich zu braunem Ferrihydroxyd wird.

4. Ammoniak denselben Niederschlag (vgl. III, 4).

5. Natriumkarbonat (einige Tropfen) fällt weißes Ferrokarbonat, das an der Luft schmutzig grün und schließlich braun (Ferrihydroxyd) wird.

6. Kaliumeisencyanür (einige Tropfen) einen hellblauen Niederschlag $K_2Fe(FeCy_6)$, der bei Luftzutritt dunkelblau wird.

*7. Kaliumeisencyanid (einige Tropfen) einen dunkelblauen Niederschlag $Fe_3(FeCy_6)_2$ (Turnbulls Blau).

β) Das Eisen verbrennt vor dem Lötrohr zu schwarzem Oxyduloxyd. Dieses oder eine andere Eisenverbindung färbt die Boraxperle in der Reduktionsflamme grünlich, in der Oxydationsflamme gelb bis braun; beim Erkalten wird die Färbung blasser.

γ) Oxydation des Ferrochlorids. Zu dem andern Teil der nach α hergestellten Chlorürlösung setze man Salzsäure und unter Erwärmen tropfenweise so viel Salpetersäure, bis die anfänglich entstehende dunkelbraune Lösung (NO in $FeCl_2$) bleibend die hellere, gelbrote Färbung des Ferrichlorids zeigt (Gleichung!).

Ein Tropfen dieser Flüssigkeit, mit Wasser verdünnt, muß dann auf Zusatz von Kaliumhydroxyd einen rotbraunen Niederschlag geben; eine grünliche oder schwarze Fällung würde beweisen, daß noch unverändertes Ferrochlorid vorhanden ist, und daß das Erwärmen mit Salpetersäure fortgesetzt werden muß. Man hüte sich aber, mehr Salpetersäure zuzusetzen, als unbedingt nötig ist; einen Überschuß der Säuren kann man durch tropfenweise zugesetztes Ammoniak abstumpfen, es darf aber durch das Ammoniak kein beim Umschütteln bleibender Niederschlag entstehen. — Die Oxydation des Ferrochlorids kann auch bewirkt werden durch Chlorwasser, durch Salzsäure und Chlorkalk, durch Salzsäure und chlorsaures Kalium, durch Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd u. a.

Es fällt aus der Lösung von Eisenchlorid oder Ferrichlorid $FeCl_3$:

*8. Schwefelwasserstoff hellgelben oder weißen Schwefel unter Reduktion des Ferrichlorids zu hellgrünem Ferrochlorid.

9. Schwefelammonium (4—6 Tropfen) schwarzes Ferrosulfid gemengt mit Schwefel nach vorhergehender Reduktion des Chlorids zu Chlorür.

Ist die Lösung äußerst stark verdünnt, so wird sie durch Schwefelammonium nur dunkelgrün gefärbt. Enthält die Lösung viel freie Säure, so verschwindet der schwarze Niederschlag beim Umschütteln (Trübung); dann ist mehr Schwefelammonium zuzusetzen.

*10. Kalium- oder Natriumhydroxyd gelbbraunes Ferrihydroxyd, das im Überschuß des Fällungsmittels unlöslich ist.

11. Ammoniak denselben Niederschlag.

12. Natrium- oder Ammoniumkarbonat ebenso, Kohlendioxyd entweicht.

*13. Kaliumeisencyanür fällt Berlinerblau $Fe_4(FeCy_6)_3$.

14. Kaliumeisencyanid färbt die Flüssigkeit nur dunkler, ohne einen Niederschlag zu bewirken.

*15. Kaliumsulfocyanat (4—5 Tr.) färbt die Lösung, die etwas freie Salzsäure enthalten muß, blutrot. (Vgl. die Empfindlichkeit der Reaktionen 13 und 15.)

16. Gerbsäure oder Galläpfeltinktur (10—12 Tr.) fällt schwarzes Ferritannat (Tinte).

17. Natriumacetat gibt mit Ferrichlorid eine braunrote Lösung, aus der beim Kochen alles Eisen als Hydroxyd ausfällt.

δ) Reduktion des Ferrichlorids. Außer Schwefelwasserstoff (8) benutze noch Schwefeldioxyd, Zinkstaub, Eisenpulver, Zinnchlorür.

V. Bleinitrat $Pb(NO_3)_2$.

Man löse eine Messerspitze voll des Salzes in einem Reagenzglase unter Erwärmen. Aus der mit mehr Wasser verdünnten Lösung fällt:

†*1. Schwefelwasserstoff schließlich schwarzes Bleisulfid.

†2. Schwefelammonium (3—4 Tr.) denselben Niederschlag. — Man vereinige die bei 1. und 2. erhaltenen Niederschläge, erwärme und dekantiere (vgl. I, 3). Der in zwei Teile geteilte Niederschlag wird

a) von einigen Tropfen Salpetersäure beim Erwärmen unter Ausscheidung von Schwefel gelöst,

b) von sehr verdünnter Salzsäure nicht, wohl aber von mäßig konzentrierter unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff gelöst (umkehrbare Reaktion).

3. Kalium- oder Natriumhydroxyd weißes Bleihydroxyd, das sich beim Erwärmen mit mehr Alkali löst.

4. Natriumkarbonat weißes, basisches Bleikarbonat.

†*5. Schwefelsäure (verdünnte) oder Lösungen von Sulfaten weißes Bleisulfat, das sich auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure oder Salpetersäure nicht löst.

Bleisulfat ist in Lösungen von Ammoniumsalzen und in konz. Schwefelsäure etwas löslich, in Wasser fast und in 1 %iger Schwefelsäure oder in 30 %igem Alkohol ganz unlöslich. Von Kaliumhydroxyd wird es beim Erwärmen gelöst, wodurch es sich vom Baryumsulfat unterscheidet.

*6. Salzsäure oder Chlormetalle weißes Chlorblei, das auf Zusatz von Ammoniak sein Aussehen nicht verändert, da es in unlösliches weißes basisches Bleichlorid verwandelt wird (vgl. IX, 5 und XXI, 4). Erhitzt man das Chlorblei mit vielem Wasser, so löst es sich, scheidet sich aber beim Erkalten zum größten Teil in glänzenden Nadeln wieder aus.

7. Kaliumjodid (8—10 Tropfen) fällt gelbes Bleijodid. Man füge noch etwas Wasser hinzu, erhitze bis zum Sieden und gieße von dem ungelösten Jodid ab. Aus der heißen Lösung scheiden sich beim langsamen Erkalten goldglänzende Schuppen von Jodblei aus.

†8. Kaliumdichromat (einige Tropfen) gelbes Bleichromat, das in Kaliumhydroxyd löslich, in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist.

†9. Füllt man ein Probierglas mit der verdünnten Lösung und hängt ein Stückchen Zink in dieselbe, so scheidet sich das Blei in Form glänzender Blätter aus (Bleibaum).

*10. Kupferdrehspäne (wenig) und 2—3 ccm konz. Schwefelsäure entwickeln beim Erwärmen mit einigen Tropfen der Bleilösung rote Dämpfe, die man an der Farbe und durch den Geruch als Stickstoffdioxyd erkennt. (Der Niederschlag, der auf Zusatz von Schwefelsäure entsteht, ist nicht hinderlich.)

*11. Zu einem Tropfen der Bleilösung in einem engen Reagenzglase gieße man 2—3 ccm konz. Schwefelsäure und lasse auf die erkaltete Mischung vorsichtig eine Lösung von Eisenvitriol herauffließen. An der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten bildet sich eine braune Schicht (Lösung von NO in überschüssigem Ferrosalz, vgl. IV, γ), die beim Umschütteln unter Entwicklung von NO verschwindet.

α) Wie verhält sich das Salz beim Glühen im Röhrchen?

*β) Wird ein wenig des Salzes mit Soda gemengt auf Kohle vor dem Lötrohr geglüht (Vorsicht!), so entstehen ein gelber Beschlag und dehnbare Metallkörner.

γ) Blei löst sich in warmer Salpetersäure (†) unter Entwicklung roter Dämpfe. Von Salzsäure und Schwefelsäure wird es kaum angegriffen. Vor dem Lötrohr schmilzt es sehr leicht und bildet einen gelben Beschlag von Oxyd.

VI. Mennige Pb_3O_4.

Man erwärme eine kleine Menge des roten Pulvers mit Wasser. Dasselbe bleibt unverändert, löst sich nicht.

*α) Erwärmt man etwas Mennige mit Salzsäure (10—15 Tr.), so wird

sie unter Entwicklung von Chlor zu weißem Chlorblei, das sich in vielem warmen Wasser löst.

†β) Übergießt man etwas Mennige mit Wasser und fügt einige Tropfen Salpetersäure zu, so bildet sich, besonders beim Erwärmen, braunes Bleisuperoxyd, das sich rasch zu Boden setzt. Die überstehende Flüssigkeit enthält Bleinitrat und zeigt alle Reaktionen auf Blei (vgl. V).

γ) Glüht man Mennige in einem Reagenzglase, so wird sie zu gelbem Bleioxyd unter Abgabe von Sauerstoff (Probe!).

δ) Vor dem Lötrohr auf der Kohle geglüht, wird die Mennige zu Bleikügelchen reduziert.

VII. Wismut Bi^{III}.

α) Eine kleine Messerspitze voll des pulverisierten Metalles wird mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure erhitzt und mit dem Zusatz von Salpetersäure in kleinen Portionen und dem Erhitzen so lange fortgefahren, bis fast alles Metall gelöst ist. Aus dieser Lösung, die durch Wasser nicht verdünnt werden darf, fällt:

1. Wasser (man füge etwa 1 ccm der Wismutlösung zu einem Reagenzglase voll Wasser) weißes basisches Wismutnitrat $Bi(OH)_2NO_3$ (Hydrolyse).

Enthält die Lösung zu viel Salpetersäure, so entsteht der Niederschlag selbst auf Zusatz einer sehr großen Menge Wasser nicht. In diesem Falle wird aber oft noch ein Niederschlag erhalten auf Zusatz einiger Tropfen konz. Kochsalz- oder Salmiaklösung, da dann das viel schwerer lösliche Wismutoxychlorid BiOCl gefällt wird. Im Überschuß der Säuren sind beide Niederschläge löslich, können aber durch vermehrten Wasserzusatz wieder ausgefällt werden (umkehrbare Reaktionen).

*2. Schwefelwasserstoff dunkelbraunes Schwefelwismut.

3. Schwefelammonium (5—6 Tropfen) dasselbe Sulfid, das von mehr Schwefelammonium nicht gelöst wird.

4. Natriumkarbonat weißes basisches Wismutkarbonat; Natriumhydroxyd (ebenso Kalilauge und Ammoniak) weißes Wismuthydroxyd.

5. Kaliumdichromat (5—6 Tr.) gelbes Wismutyldichromat $(BiO)_2Cr_2O_7$, das sich in Salpetersäure, aber nicht in Kaliumhydroxyd auflöst.

β) Wismut schmilzt sehr leicht; seine Verbindungen mit Soda auf Kohle geglüht geben gelben Beschlag und sprödes Metallkorn (vgl. V, β).

VIII. Baryumchlorid $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

Eine Messerspitze voll des Salzes wird in einem Reagenzglase unter Erwärmen gelöst. Man teile die Lösung in etwa 10 Teile und verdünne jeden Teil mit dem 3fachen Vol. Wasser. Aus der neutralen Lösung fällt:

*1. Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und Ammoniak nichts.

†*2. Ammoniumkarbonat (ebenso Natrium- oder Kaliumkarbonat) weißes Baryumkarbonat.

†*3. Schwefelsäure (verd. 3—4 Tropfen) oder schwefelsaure Salze aus der stark verdünnten Lösung Baryumsulfat, das sich weder in Salzsäure noch in Salpetersäure löst.

*4. Gipslösung gibt sofort eine Trübung von Baryumsulfat.

5. Sekundäres Natriumphosphat Baryumphosphat (beim Erwärmen $BaHPO_4$), das in Salz- oder Salpetersäure löslich ist.

6. Ammoniumoxalat (einige Tr.) weißes Baryumoxalat.

*7. Kaliumchromat oder mit Ammoniak übersättigtes Kaliumdichromat gelbes Baryumchromat; der Niederschlag löst sich auf Zusatz einiger Tropfen Salpeter- oder Salzsäure.

†*8. Silbernitrat (5—6 Tr.) weißes, käsiges Chlorsilber. Dasselbe ballt sich beim Schütteln zusammen, ist unlöslich in Salpetersäure, leicht löslich in Ammoniak.

†α) Im Glasröhrchen erhitzt verliert das Salz Wasser.

β) Auf der Kohle vor dem Lötrohr schmilzt es und reagiert dann alkalisch: die Schmelze wird auf rotes Lackmuspapier gelegt und mit 1 Tropfen Wasser befeuchtet.

γ) Bringt man an einem Platindraht etwas Baryumchlorid in die Flamme eines Bunsenbrenners oder einer Spirituslampe, so wird diese grünlich gefärbt.

IX. Quecksilber $Hg^{I\ u.\ II}$.

α) Man übergieße etwas Quecksilber mit Salpetersäure (1,2), die mit dem halben Volumen Wasser verdünnt ist, und erwärme mäßig, oder besser, lasse einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, damit die über dem noch ungelösten Quecksilber stehende Lösung nur Merkuronitrat enthält.

Es fällt aus der verdünnten Lösung von

Merkuronitrat $HgNO_3$:

*1. Kupfer metallisches Quecksilber. Man tauche ein Stückchen Kupferblech oder ein Kupferdrehspänchen in die stark verdünnte Lösung; es wird weiß (es amalgamiert sich), soweit es eintaucht. Beim Erhitzen des aus der Flüssigkeit genommenen Kupfers in einer Flamme verflüchtet sich das Quecksilber, und die rote Farbe des Kupfers wird wieder hergestellt.

*2. Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium

in der Kälte schwarzes Merkurosulfid Hg_2S, das sehr leicht in ein Gemenge von Quecksilber und schwarzem Merkurisulfid zerfällt.

3. Natriumhydroxyd schwarzes Merkurooxyd, das ebenfalls leicht in Quecksilber und Merkurioxyd zerfällt.

4. Ammoniak (3—4 Tropfen) schwarzes Merkuroammoniumnitrat $NH_2Hg_2(NO_3)$.

*5. Salzsäure oder Chloride weißes Merkurochlorid (Kalomel), das durch Ammoniak in schwarzes unlösliches Merkuroammoniumchlorid NH_2Hg_2Cl übergeführt wird (vgl. XXI, 4 und V, 6).

6. Kaliumjodid (einige Tropfen) grüngelbes Merkurojodid.

β) Das beim Auflösen nach α ungelöst gebliebene Quecksilber oder ein Teil des Merkuronitrats wird mit konz. Salpetersäure (1,4) erwärmt, und mit Zusatz kleiner Mengen Salpetersäure und Kochen so lange fortgefahren, bis ein Tropfen der Lösung, mit Wasser stark verdünnt, auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure sich nicht mehr trübt.[1]) Nach dem Verdünnen mit Wasser fällt aus dieser Lösung von

Merkurinitrat $Hg(NO_3)_2$:

*7. Kupfer metallisches Quecksilber, wie oben (1).

†*8. Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium in geringer Menge zuerst weiße, gelbe und braune Verbindungen des Quecksilbersalzes mit wachsenden Mengen von Merkurisulfid; bei fernerem Zusatz von Schwefelwasserstoff entsteht schwarzes Sulfid, das in warmer Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) unlöslich ist.

*9. Kalium- oder Natriumhydroxyd gelbes Quecksilberoxyd; aus stark saurer Lösung ist die Fällung unvollständig, oder sie unterbleibt ganz.

10. Ammoniak (einige Tropfen) weißes Merkuriammoniumnitrat $NH_2Hg(NO_3)+HgO$. Bei Gegenwart einer großen Menge von Ammonsalzen entsteht der Niederschlag entweder nicht, oder er löst sich in überschüssigem Ammoniak auf.

11. Natriumkarbonat braungelbes, basisches Merkurikarbonat.

12. Salzsäure (2—3 Tropfen) für sich nichts, aber bei Zusatz eines Reduktionsmittels ($SnCl_2$) weißes Merkurochlorid.

13. Kaliumjodid (tropfenweise zuzusetzen) scharlachrotes Jodid, im Überschuß von Kaliumjodid löslich.

*γ) Werden Quecksilberverbindungen mit wasserfreier Soda

[1]) Es empfiehlt sich, diese Operation für alle Übenden gemeinsam unter dem Abzug vorzunehmen.

im Glasröhrchen erhitzt, so setzt sich an der Wand desselben ein glänzender Spiegel von Quecksilbertröpfchen ab.

δ) Quecksilber wird von Salzsäure nicht angegriffen; Königswasser (1 Vol. HNO_3 1,2 und 3 Vol. HCl 1,12) gibt Merkurichlorid (†); konz. Schwefelsäure bildet beim Erwärmen schwer lösliches weißes Merkuro- und Merkurisulfat unter Entwicklung von — (?).

X. Zinn $Sn^{II\ u.\ IV}$.

α) Man erhitze Zinndrehspäne längere Zeit mit Salzsäure, bis die Entwicklung von Wasserstoff aufgehört hat, obgleich noch ungelöstes Zinn vorhanden ist. Die Lösung enthält:

Zinnchlorür (Stannochlorid) $SnCl_2$.

Aus derselben fällt:

*1. Schwefelwasserstoff dunkelbraunes Stannosulfid. Die den Niederschlag enthaltende Flüssigkeit wird längere Zeit erwärmt, dann einige Minuten lang stehen gelassen, bis sich der Niederschlag zu Boden gesenkt hat. Die überstehende Flüssigkeit wird so viel als möglich abgegossen und der Niederschlag mit 20—30 Tropfen gelbem Schwefelammonium erwärmt (nicht gekocht). Das Schwefelzinn löst sich, indem das Stannosulfid zu Stannisulfid wird, das sich mit überschüssigem Schwefelammonium zu Ammoniumsulfostannat Am_2SnS_3 verbindet. Auf Zusatz von Salzsäure zu der mit vielem Wasser verdünnten Flüssigkeit wird Stannisulfid als gelber Niederschlag ausgeschieden.

*2. Schwefelammonium denselben Niederschlag, der in mehr zugesetztem gelbem Schwefelammonium löslich ist.

3. Kalium- oder Natriumhydroxyd oder Ammoniak weißes Hydroxydul, das im Überschuß der ersteren, nicht aber des Ammoniaks löslich ist.

4. Natriumkarbonat Hydroxydul; Kohlendioxyd entweicht.

5. Quecksilberchlorid (2—3 Tropfen), je nach der Menge des angewandten Quecksilbersalzes, entweder weißes Merkurochlorid oder graues metallisches Quecksilber. — Zinnchlorür ist ein starkes Reduktionsmittel. Untersuche die Einwirkung seiner salzsäurehaltigen Lösung auf Lösungen von Jod, Ferrichlorid, Kaliumdichromat und Kaliumpermanganat.

†β) Einen anderen Teil des Zinns erwärme man mit Salpetersäure; es bildet sich ein weißes Pulver (Metazinnsäure H_2SnO_3),

das sich schwierig in Salzsäure, leicht in Schwefelammonium löst und beim Glühen SnO_2 hinterläßt.

γ) Einen dritten Teil des Zinns löse man vollständig durch Erhitzen mit möglichst wenig Königswasser. Die Lösung enthält dann:

Zinnchlorid (Stannichlorid) $SnCl_4$.

Aus derselben fällt, nachdem sie mit Wasser verdünnt ist:

*6. Schwefelwasserstoff gelbes Stannisulfid, löslich in Schwefelammonium unter Bildung von Am_2SnS_3. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure zu der stark verdünnten Lösung fällt wieder Stannisulfid (vgl. X, 1); nach dem Dekantieren ist das Stannisulfid in konz. Salzsäure beim Erwärmen löslich.

*7. Schwefelammonium (3—4 Tropfen zu der stark verdünnten Lösung) denselben Niederschlag.

8. Natriumhydroxyd weißes Hydroxyd, löslich in mehr NaOH unter Bildung von Natriumstannat Na_2SnO_3.

Vor dem Lötrohr auf Kohle ist Zinn leicht schmelzbar und verbrennt zu weißem Oxyd ohne Beschlag.

XI. Antimon $Sb^{III\ u.\ V}$.

α) Man erwärme eine kleine Menge Antimonpulver: 1) mit Salzsäure — es bleibt unverändert, 2) mit Salpetersäure — es bildet sich ein weißes Pulver (je nach der Stärke der Säure Trioxyd oder Antimonsäure H_3SbO_4), das sich in Salzsäure und Schwefelammonium löst.

β) Man erwärme eine Federmesserspitze voll Antimonpulver mit etwas Königswasser und füge nach und nach soviel davon zu und erwärme, bis fast alles Metall gelöst ist. Aus der so erhaltenen Antimontrichloridlösung, die durch Wasser nicht verdünnt werden darf (Hydrolyse!), fällt:

*1. Wasser (das 8—10fache Vol.) weißes Antimonoxychlorid SbOCl, das in mehr Salzsäure löslich ist und aus dieser Lösung durch erneuten Wasserzusatz wieder gefällt werden kann.

Der Niederschlag löst sich in Weinsäure, entsteht deshalb nicht, wenn man zur Lösung vorher Weinsäure setzt (Unterschied von Wismut).

*2. Schwefelwasserstoff fällt orangefarbenes Antimontrisulfid, das sich in farblosem Schwefelammonium löst (vgl. X, 1). Aus dieser mit Wasser stark verdünnten Lösung des Ammoniumsulfantimonits Am_3SbS_3 fällt Salzsäure wieder Antimontrisulfid.

Dieses ist in konz. Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff löslich; beim Verdünnen mit Wasser entsteht wieder das orangefarbene

Königswasser 2 Vol HCl + 1 Vol HNO_3

Sulfid oder, falls der Schwefelwasserstoff vorher durch Kochen entfernt worden war, weißes Antimonoxychlorid.

3. Schwefelammonium denselben Niederschlag; in gelbem Schwefelammonium löst er sich unter Aufnahme von Schwefel zu Sulfantimonat Am_3SbS_4; Salzsäure fällt aus dieser Lösung rotes Antimonpentasulfid.

4. Kaliumhydroxyd weißes Antimonhydroxyd (antimonige Säure), in mehr Alkali löslich.

5. Ammoniak Antimonhydroxyd, in mehr Ammoniak nicht löslich; Weinsäure verhält sich bei 4 und 5 wie bei 1.

6. Zink fällt aus dem Trichlorid oder aus den mit Weinsäure erhaltenen Lösungen (1, 4, 5) schwarzes metallisches Antimon, das in Salzsäure unlöslich ist.

γ) Auf Kohle vor dem Lötrohr schmilzt das Metall leicht und verbrennt unter starker Rauchentwicklung zu Antimontrioxyd: leicht flüchtiger weißer Beschlag auf der Kohle und glänzende Kriställchen auf der erkaltenden Metallkugel. Wirft man das lebhaft glühende Antimon auf einen Bogen Papier, so zerstäubt es in viele Kügelchen.

XII. Arsentrioxyd As_2O_3.

Man erwärme eine Federmesserspitze voll des feingepulverten Trioxyds in einem Probierglase mit Wasser einige Minuten. Die dadurch entstehende Lösung rötet blaues Lackmuspapier kaum und wird durch:

*1. Schwefelwasserstoff gelb gefärbt (colloidales As_2S_3); auf Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure fällt gelbes Arsentrisulfid, das sich in Schwefelammonium leicht löst (als Am_3AsS_3). Aus dieser mit Wasser verdünnten Lösung fällt beim Übersättigen mit Salzsäure wieder gelbes Trisulfid, das sich von den Sulfiden des Zinns und Antimons dadurch unterscheidet, daß es in konz. warmer Salzsäure fast unlöslich, in Ammoniumkarbonat leicht löslich ist.

*2. Schwefelammonium (2—4 Tropfen) fällt nichts; erst auf Zusatz von Salzsäure fällt gelbes Arsentrisulfid.

3. Silbernitrat (2—3 Tropfen) fällt nichts; auf Zusatz eines Tropfens Ammoniak fällt gelbes Silberarsenit Ag_3AsO_3, das sich in Salpetersäure und in Ammoniak leicht löst.

4. Kupfersulfat (2—3 Tropfen) fällt nichts; auf Zusatz eines Tropfens Ammoniak fällt grünes Kupferarsenit $CuHAsO_3$ (Scheelesches Grün), das sich in mehr Ammoniak (auch in Natronlauge) mit blauer Farbe löst.

*α) Ein Körnchen Arsentrioxyd, in einem unten zugeschmolzenen Glasröhrchen erhitzt, gibt leicht ein Sublimat von glänzenden Kriställchen. Bringt man 2—3 cm oberhalb des Arsentrioxyds ein Stückchen Holzkohle in dem Röhrchen zum Glühen und läßt dann den Dampf des Arsentrioxyds durch die Kohle hindurchstreichen, so erhält man einen dunklen Arsenspiegel.

*β) Auf der Kohle vor dem Lötrohr wird Arsentrioxyd ebenfalls zu Arsen reduziert; dieses sublimiert und verbrennt an der Luft unter Bildung eines weißen Rauches (As_2O_3) und unter Verbreitung eines charakteristischen knoblauchartigen Geruches.

γ) Metallisches Arsen und Arsentrioxyd werden von starker Salpetersäure (rote Dämpfe!) zu der leicht löslichen Arsensäure H_3AsO_4 oxydiert.

δ) Natriumarsenit (ein Tropfen Sodalösung zu der wäßrigen Lösung des Arsentrioxyds) wird durch Jodlösung unter Entfärbung der letzteren zu Natriumarsenat Na_3AsO_4 oxydiert.

ε) Aus den sauren Lösungen der Arsensäure fällt Schwefelwasserstoff in der Wärme gelbes Arsenpentasulfid As_2S_5, das in Schwefelammonium unter Bildung von Ammoniumsulfarsenat Am_3AsS_4 löslich ist.

XIII. Kalium-Aluminiumsulfat (Alaun) $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Eine starke Messerspitze voll wird in einem Probierglase in heißem Wasser gelöst. Die Lösung rötet Lackmuspapier (Hydrolyse!) Aus derselben fällt:

1. Schwefelwasserstoff nichts.

*2. Schwefelammonium weißes, kleisterartiges Aluminiumhydroxyd unter Entweichen von Schwefelwasserstoff.

3. Natrium- und Kaliumhydroxyd (wenige Tropfen) dasselbe. Man setze mehr Alkali zu; aus der entstandenen Lösung des Natriumaluminats $NaAlO_2$ fällt:

a) Salmiak wieder das Hydroxyd; Ammoniak entweicht.
b) Schwefelwasserstoff nichts (vgl. II, 3).

*4. Ammoniak (5—6 Tropfen) Aluminiumhydroxyd, in überschüssigem Ammoniak fast unlöslich.

5. Natriumkarbonat ebenfalls Aluminiumhydroxyd; Kohlendioxyd entweicht, besonders aus vorher erwärmter Lösung.

Anm. Bei 2—5 erfolgt bei Gegenwart von Weinsäure keine Fällung.

6. Natriumphosphat weißes Aluminiumphosphat, löslich in Kalilauge.

†7. Baryumchlorid fällt — (?).

α) Der Alaun gibt beim Erhitzen im Glasröhrchen Wasser.
β) Die mit etwas Alaun und der 6fachen Menge Soda vor

dem Lötrohr auf der Kohle erhaltene Schmelze schwärzt feuchtes Silber (vgl. I, γ).

*γ) Bringt man eine kleine Probe des Salzes am Platindraht in die Bunsen-Flamme, so wird diese violett gefärbt (Kaliflamme).

XIV. Calciumkarbonat (Marmor) $CaCO_3$.

α) Marmor ist in Wasser unlöslich; ein bohnengroßes Stück werde in einem Reagenzglase mit etwa 5 ccm Salzsäure übergossen. Prüfe das entweichende Gas (†) mit einem glimmenden Holzspan und durch Einleiten in Kalkwasser. Wenn nach dem Erwärmen die Gasentwicklung aufgehört hat, gieße man die Lösung, die nun —(?) enthält, von dem überschüssigen Marmor ab. Aus der neutralen, noch einmal aufgekochten und dann mit Wasser verdünnten Lösung fällt:

1. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium nichts.

2. Ammoniak nichts, Kali- und Natronlauge aus nicht zu stark verdünnten Lösungen weißes Calciumhydroxyd; der Niederschlag entsteht nicht bei Gegenwart von Ammoniumsalzen.

*3. Alkalikarbonate weißes Calciumkarbonat.

*4. Schwefelsäure (verd.) weißes Calciumsulfat. Bei starker Verdünnung erscheint der Niederschlag erst bei Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol (vgl. VIII, 3 und 4).

†*5. Ammoniumoxalat weißes Calciumoxalat $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, löslich in Salzsäure, Salpetersäure und sehr verdünnter Schwefelsäure, unlöslich in Essigsäure.

6. Natriumphosphat weißes Calciumphosphat (vgl. VIII, 5).

7. Kaliumdichromat aus der mit Ammoniak versetzten Lösung nichts (vgl. VIII, 7).

†β) Man glühe ein kleines Stück Marmor auf Kohle vor dem Lötrohr, lege den Rückstand (gebrannten Kalk) auf rotes Lackmuspapier und benetze ihn mit einem Tropfen Wasser.

XV. Strontiumkarbonat (Strontianit) $SrCO_3$.

α) Strontianit ist nicht in Wasser, aber in Salzsäure unter Kohlendioxydentwicklung löslich; die Lösung —(?) zeigt nahezu dieselben Reaktionen wie die aus Marmor erhaltene (vgl. XIV)

*β) Gipswasser trübt die Lösung erst nach tüchtigem Schütteln (vgl. VIII, 4)

*γ) Benetzt man mit der Lösung einen Platindraht, so färbt dieser die Flamme rot.

XVI. Chlorammonium (Salmiak) $(NH_4)Cl$ oder AmCl.

Salmiak löst sich sehr leicht in Wasser unter starker Abkühlung. In der neutralen Lösung entsteht durch Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Ammoniak und Natriumkarbonat kein Niederschlag.

1. Weinsäure, besser eine Lösung von saurem weinsaurem Natrium, fällt aus der konz. Lösung weißes, kristallinisches saures Ammoniumtartrat $AmHC_4H_4O_6$. Schütteln fördert die Bildung des Niederschlags, der in Salzsäure und Kaliumhydroxyd löslich ist. — Platinchlorid fällt gelben Platinsalmiak Am_2PtCl_6.

†*2. Kaliumhydroxyd, mit der Lösung erwärmt, entwickelt Ammoniak, kenntlich an dem Geruch und dem Verhalten gegen Lackmuspapier.

†*3. Silbernitrat fällt aus der verdünnten Lösung — (?).

α) Dissoziation. Erhitze ca. 3 g Salmiak im trocknen, senkrecht eingespannten Reagenzglase und prüfe die entweichenden Dämpfe erst mit rotem, dann mit blauem Lackmuspapier.

XVII. Kaliumnitrat (Salpeter) KNO_3.

Eine Messerspitze voll wird in einem Probierglase unter Erwärmen gelöst. Die Lösung reagiert neutral, und aus derselben fällt:

1. Weinsäure und Platinchlorid — (vgl. XVI, 1).

*2. Kupferdrehspäne, in ein Gemisch von konz. Schwefelsäure und 2—3 Tropfen der Lösung gebracht, entwickeln rotbraune Dämpfe (vgl. V, 10).

*3. Prüfe auch nach V, 11 auf Salpetersäure.

α) Erhitzt man ein wenig Salpeter vor dem Lötrohr auf Kohle (Vorsicht), so entsteht eine heftige Verbrennung der letzteren (Verpuffung). Der Rückstand enthält Kaliumkarbonat und reagiert alkalisch, d. h. er bläut feuchtes rotes Lackmuspapier.

β) Beim Erhitzen im Glasröhrchen schmilzt der Salpeter, bei starkem Glühen gibt er Sauerstoff ab; prüfe die Lösung des Rückstandes (?) nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure mit Jodkaliumstärkepapier. — Flammenfärbung!

XVIII. Mangansuperoxyd (Braunstein) MnO_2.

Das zu einem feinen Pulver zerriebene Mineral ist in Wasser und verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure unlöslich.

†α) Man erwärme eine kleine Menge desselben mit Salzsäure. Es löst sich unter Entwicklung von Chlor (Geruch, Farbe, Einwirkung auf Jodkalium-

Stärkepapier) zu Manganochlorid. Die von dem ungelösten Pulver abfiltrierte Lösung zeigt die Reaktionen auf Mangan (vgl. III, 1—5).

β) Man erwärme etwas Braunstein mit verdünnter Schwefelsäure und füge dazu ein paar Tropfen der Lösungen von Ferrosulfat (†) oder Oxalsäure (†).

XIX. Magnesiumsulfat (Bittersalz) $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.

Die nadelförmigen Kristalle verwittern kaum, geben aber leicht beim Erwärmen im Röhrchen Kristallwasser ab.

Aus der neutral reagierenden wäßrigen Lösung fällt:

1. Schwefelwasserstoff nichts und Schwefelammonium (nach Zusatz eines Ammoniumsalzes) auch nichts.

2. Kaliumhydroxyd weißes Magnesiumhydroxyd, löslich in Salmiak unter Freiwerden von Ammoniak.

*3. Ammoniak ebenfalls Magnesiumhydroxyd. Dieses fällt aber unvollständig aus, weil es (vgl. vorige Reaktion) in den entstehenden Ammoniumsalzen löslich ist; deshalb entsteht es gar nicht, wenn man vorher Salmiak oder eine Säure zugesetzt hat.

4. Natriumkarbonat basisches Magnesiumkarbonat, in Ammoniumsalzen löslich.

*5. Ammoniumkarbonat fällt aus verdünnter kalter Lösung nichts.

†*6. Natriumphosphat (einige Tropfen) fällt aus der mit einem Ammoniumsalz (Salmiak) und Ammoniak versetzten Lösung Ammonium-Magnesiumphosphat $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$. In sehr verdünnten Lösungen entsteht der Niederschlag erst beim Schütteln.

†7. Baryumchlorid fällt — (?).

XX. Natriumphosphat $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$.

†α) Die derben Kristalle verwittern an der Luft, schmelzen beim Erwärmen im Kristallwasser und gehen bei stärkerem Erhitzen in das Pyrophosphat $Na_4P_2O_7$ über.

Aus der alkalisch reagierenden wäßrigen Lösung fällt:

†*1. Silbernitrat gelbes Silberphosphat Ag_3PO_4, leicht löslich in Ammoniak und in Salpetersäure. — Prüfe das oben erhaltene Pyrophosphat mit Silbernitrat!

†*2. Bleiazetat weißes Bleiphosphat $Pb_3(PO_4)_2$, in Kalilauge und in Salpetersäure löslich, in Ammoniak unlöslich.

*3. Setzt man zu einem Tropfen der Lösung einige Tropfen Salpetersäure und dann 10—20 ccm Ammoniummolybdatlösung, so färbt sich die Lösung beim Erwärmen gelb, und es

entsteht nach einiger Zeit ein gelber Niederschlag von Ammoniumphosphormolybdat $(NH_4)_3PO_4$, $12MoO_3$ (mit $2HNO_3 + H_2O$).

†4. Baryumchlorid fällt — (vgl. VIII, 5).

†*5. Magnesiumsulfat (nach Zusatz von Salmiak und Ammoniak) fällt Ammonium-Magnesiumphosphat (vgl. XIX, 6).

6. Nach Zusatz von Ferrichlorid und Natriumazetat fällt beim Kochen alle Phosphorsäure als basisches Ferriphosphat.

Anm. Die in Wasser unlöslichen Phosphate werden leicht von Salzsäure bzw. Salpetersäure gelöst (vgl. 1, 2, 4, 5 u. 6) und nach der Neutralisation der Säuren wieder als Phosphate gefällt. Sind die Hydroxyde der Metalle im Überschuß von Ammoniak (1) oder von Kalilauge (2) löslich, so werden auch die Phosphate von diesen gelöst.

XXI. Silber Ag^I.

Reines Silber (siehe Anhang S. 55) wird in möglichst wenig Salpetersäure unter Erwärmen gelöst (†). Aus der Lösung, die nun — (?) enthält, fällt:

†1. Kupfer kristallinisches, metallisches Silber; die Lösung färbt sich blau, denn sie enthält —.

†*2. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium schwarzes Schwefelsilber.

†3. Natriumphosphat (einige Tropfen) gelbes Silberphosphat (vgl. XX, 1).

†*4. Salzsäure oder ein lösliches Chlorid weißes, käsiges Chlorsilber, das sich am Lichte schwärzt und in Ammoniak leicht, in Salpetersäure aber nicht löst. Aus der ammoniakalischen Lösung fällen Zink und Kupfer schwammiges Silber.

†5. Kaliumjodid hellgelbes Jodsilber, in Salpetersäure und in Ammoniak unlöslich.

†6. Kaliumhydroxyd braunes Silberoxyd Ag_2O, löslich in Ammoniak; Milchzucker oder Stärkezucker geben mit dieser Lösung beim Erwärmen einen Silberspiegel.

XXII. Kaliumdichromat $K_2Cr_2O_7$.

Man löse ein bohnengroßes Stück des Salzes unter Erwärmen in einem Reagenzglase in Wasser auf, teile die Lösung in 2 Teile und verdünne den einen Teil mit noch mehr Wasser. Aus dieser verdünnten Lösung (Farbe?) fällt:

1. Schwefelwasserstoff graugrünes Chromhydroxyd unter Abscheidung von Schwefel. Die Lösung (Farbe?) enthält Kaliumchromat K_2CrO_4.

Auf vorherigen Zusatz von Salzsäure zu der ursprünglichen Lösung fällt durch Schwefelwasserstoff nur Schwefel, und die Flüssigkeit wird, besonders beim Erwärmen, grün ($CrCl_3$).

†2. Bleiacetat gelbes Bleichromat $PbCrO_4$ (Essigsäure wird zum Teil frei), löslich in Kaliumhydroxyd, unlöslich in verdünnter Salpetersäure. — Silbernitrat gibt dunkelrotes Silberdichromat.

3. Alkalien oder Alkalikarbonate färben die rote Lösung gelb, indem sich Kaliumchromat bildet.

4. Zu dem zweiten Teil der oben erhaltenen Lösung setze man einige Tropfen Salzsäure und dann unter Erwärmen tropfenweise Alkohol; die Flüssigkeit wird smaragdgrün, indem die Chromsäure zu Chromichlorid reduziert wird, während der Alkohol zu Aldehyd, Essigsäure und dem obstähnlich riechenden Essigester oxydiert wird.

α) Anm. Die Reduktion der ursprünglichen Lösung kann zweckmäßig durch Zusatz einer Lösung von Schwefeldioxyd bewirkt werden; es bildet sich Kalium-Chromisulfat (Chromalaun). — Untersuche ferner die Einwirkung von Zink, von Ferrosulfat, von Zinnchlorür auf die verdünnte saure Lösung des Kaliumdichromats. — Erwärme eine kleine Menge des festen Salzes mit konz. Salzsäure (?).

Es fällt aus der Lösung von

Chromichlorid $CrCl_3$:

5. Schwefelwasserstoff nichts.

*6. Schwefelammonium graugrünes Chromihydroxyd.

*7. Kaliumhydroxyd, Chromihydroxyd, das sich in mehr Alkali mit grüner Farbe löst, beim Kochen aber wieder ausscheidet.

8. Ammoniak denselben Niederschlag, der sich in überschüssigem Ammoniak nach längerem Stehen teilweise mit rötlich violetter Farbe löst.

9. Natriumkarbonat graugrünes, kohlensäurehaltiges Chromihydroxyd.

β) Man löse in der Boraxperle sehr wenig einer beliebigen Chromi- oder Chromatverbindung auf (?).

*γ) Man schmelze auf dem Platinblech ein Gemenge von Soda und Salpeter, bringe auf die erkaltete farblose Schmelze eine Spur einer Chromiverbindung (z. B. von dem bei 9. erhaltenen Niederschlage) und schmelze wiederum. Die Schmelze ist gelb gefärbt durch Natriumchromat Na_2CrO_4.

XXIII. Natriumborat (Borax) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.

Aus der konz., alkalisch reagierenden Lösung fällt:

1. Salzsäure (konz.) Borsäure H_3BO_3. Häufig erscheint der kristallinische Niederschlag erst beim Abkühlen der Lösung.

2. Baryumchlorid Baryumborat, das sich in vielem Wasser, besonders beim Erwärmen, löst.

α) Borax gibt beim Erhitzen im Röhrchen Wasser.

*β) Bringt man Borax an einem zum Öhr umgebogenen Platindraht in die Flamme, so bläht er sich stark auf und schmilzt dann zu einer klaren Perle, Boraxperle, wobei er die Flamme gelb färbt: Natriumflamme.

*γ) Man benetze eine Boraxperle mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure und halte diese an den Saum der Flamme. Es tritt zuerst eine grüne Färbung durch Borsäure, bei weiterem Erhitzen die gelbe Natriumflamme auf.

XXIV. Kaliumjodid KJ.

Aus der neutralen, verdünnten Lösung fällt:

†1. Bleiacetat gelbes Jodblei (vgl. V, 7).

2. Merkurichlorid oder -nitrat scharlachrotes Quecksilberjodid (vgl. IX, 13).

†*3. Silbernitrat gelbes Jodsilber (vgl. XXI, 5).

*4. Chlorwasser (verd. Lösung von Chlorkalk mit Salzsäure) macht Jod frei, das sich im überschüssigen Kaliumjodid mit brauner Farbe löst. — Wird das stark verdünnte Kaliumjodid mit etwas Stärkekleister und einem Tropfen verdünnter roter Salpetersäure verletzt, so erhält man die tiefblaue Jodstärke. Beim Erwärmen verschwindet die blaue Farbe, kommt aber beim Erkalten wieder zum Vorschein. Statt roter Salpetersäure kann man 1 Tropfen Salzsäure und dann 1 Tropfen einer stark verdünnten Lösung von Kaliumdichromat, Chlorkalk, Wasserstoffsuperoxyd oder vielen anderen oxydierenden Substanzen zusetzen.

α) Erwärmt man etwas Kaliumjodid mit Braunstein und Schwefelsäure im Reagenzglase, so entwickeln sich violette Joddämpfe.

β) Flammenfärbung (Kaliumflamme XIII, γ).

XXV. Cadmiumsulfat $CdSO_4 \cdot nH_2O$.

Cadmiumsulfat kristallisiert mit verschiedenen Mengen Kristallwasser. Aus seiner wäßrigen Lösung fällt:

1. Zink metallisches Cadmium.

*2. Schwefelwasserstoff (aus schwach saurer Lösung) gelbes Schwefelcadmium, das in Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure ziemlich leicht löslich ist (umkehrbare Reaktion).

†3. Schwefelammonium dasselbe, in überschüssigem Schwefelammonium nicht löslich (vgl. X, 6 und XII, 1).

*4. Kaliumhydroxyd weißes Cadmiumhydroxyd, unlöslich in mehr Alkali.

*5. Ammoniak dasselbe, löslich im Überschuß und aus der Lösung durch Erwärmen mit Kaliumhydroxyd wieder fällbar.

6. Ammoniumkarbonat weißes Cadmiumkarbonat, in nicht zu großem Überschuß des Fällungsmittels unlöslich.

7. Baryumchlorid — (?).

*α) Schmilzt man ein Körnchen des Salzes mit Soda vor dem Lötrohr auf Kohle zusammen, so entsteht ein regenbogenfarbiger Beschlag von Oxyd ohne Metallkorn. Die Schmelze schwärzt feuchtes Silber (vgl. I, γ).

XXVI. Nickelosulfat $NiSO_4 \cdot 7H_2O$.

Aus der grünen Lösung des Salzes fällt:

1. Schwefelwasserstoff nichts.

*2. Schwefelammonium schwarzes Schwefelnickel, das in verdünnter Salzsäure und in Essigsäure unlöslich ist. Das überschüssige Schwefelammonium ist durch Spuren von kolloidal gelöstem Nickelsulfid braun gefärbt.

3. Kaliumhydroxyd hellgrünes Hydroxydul.

4. Ammoniak ebenfalls Hydroxydul, das sich in mehr Ammoniak mit hellblauer Farbe löst (vgl. I, 5).

*5. Natriumkarbonat grünes basisches Nickelkarbonat.

6. Ammoniumkarbonat ebenso; der Niederschlag ist im Überschuß des Fällungsmittels mit blauer Farbe löslich.

7. Eine Lösung von Chlorkalk oder Eau de Javelle fällt schwarzes Nickelioxyd Ni_2O_3.

α) Erhitze das Salz im Glasröhrchen (I, α).

β) Schmelze das Salz mit Soda auf Kohle (I, γ).

XXVII. Kobaltosulfat $CoSO_4 \cdot 7H_2O$.

Aus der rötlichen Lösung fällt:

1. Schwefelwasserstoff nichts.

*2. Schwefelammonium schwarzes Schwefelkobalt, unlöslich in verdünnter Salzsäure.

3. Ammoniak blaues basisches Salz; in mehr Ammoniak löst sich der Niederschlag nach einiger Zeit mit brauner Farbe.

4. Natriumkarbonat basisches Kobaltkarbonat.

*5. Ammoniumkarbonat blaurotes basisches Salz, das sich im Überschuß mit rötlicher Farbe auflöst.

6. Natriumphosphat violettes Kobaltphosphat.

7. Eine Lösung von Chlorkalk oder Eau de Javelle fällt schwarzes Cobaltioxyd Co_2O_3.

*α) Sehr wenig des Salzes färbt die Boraxperle blau.

XXVIII. Eisenkies (Schwefelkies, Eisendisulfid) FeS_2.

α) Eine kleine Menge des fein gepulverten Minerals wird mit Salzsäure erwärmt; es bleibt unverändert. Eine gleiche Menge wird mit Salpetersäure gekocht; es löst sich unter Entwicklung rotbrauner Dämpfe und Ausscheidung von grauem, zusammengeballtem Schwefel. — Die mit Wasser verdünnte Lösung zeigt die Reaktionen auf Ferrisalz und Schwefelsäure (vgl. IV, 8—16)

β) Wird ein wenig von dem Pulver im Glasröhrchen geglüht, so sublimiert Schwefel; der Rückstand löst sich in Salzsäure, wobei sich Schwefelwasserstoff entwickelt, erkennbar am Geruch und an der Schwärzung von angefeuchtetem Bleipapier. Die abfiltrierte Lösung gibt die Reaktionen auf Ferrochlorid (vgl. IV, 1—7).

γ) Erhitzt man ein Stückchen Eisenkies vor dem Lötrohr auf Kohle, so brennt es mit blauer Flamme, wobei sich Schwefeldioxyd durch den Geruch zu erkennen gibt. Der Rückstand schmilzt und löst sich dann in Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Erhitzt man die Probe längere Zeit, so verwandelt sie sich in magnetisches Eisenoxyduloxyd (Rösten der Schwefelerze).

δ) Schmelze das Pulver mit Soda auf Kohle (I, γ).

XXIX. Baryumsulfat (Schwerspat) $BaSO_4$.

Das fein gepulverte Mineral ist in Wasser und allen Säuren unlöslich.

α) Um das Baryumsulfat in eine in Wasser oder Säuren lösliche Verbindung überzuführen, es aufzuschließen, kocht man eine Messerspitze voll längere Zeit mit gesättigter Sodalösung (20—30 cc.). Es entsteht Natriumsulfat und Baryumkarbonat. (Die Umwandlung ist eine unvollständige, da der Prozeß bei größerem Gehalt an Natriumsulfat im umgekehrten Sinne verläuft.) Das Ungelöste (A) wird von dem Gelösten (B) durch Filtrieren getrennt.

β) Der Rückstand (A) wird gut ausgewaschen (das Waschwasser wird fortgegossen) und dann auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure übergossen. Unverändertes Baryumsulfat bleibt zurück; das Baryumkarbonat wird von der Salzsäure gelöst, die durchfiltrierende Lösung enthält Baryumchlorid und zeigt die Reaktionen wie VIII.

γ) Das Filtrat (B) enthält neben unverändertem Natriumkarbo-

nat das entstandene Natriumsulfat und gibt nach dem Übersättigen mit Salzsäure die Reaktionen auf Schwefelsäure (vgl. I, 9).

δ) Schmelze das Schwerspatpulver mit Soda auf Kohle (I, γ).

XXX. Salzsäure HCl.

α) Darstellung und Eigenschaften. Man übergieße in einem Reagenzglase 6 g Kochsalz mit 10 ccm konz. Schwefelsäure (zuletzt vorsichtig erwärmen!) und leite das entstehende Salzsäuregas durch ein doppelt rechtwinklig gebogenes Rohr:

a) in ein trocknes aufrechtes Reagenzglas. — Geruch, Nebelbildung an feuchter Luft, Wirkung auf einen Tropfen Ammoniakwasser, auf Lackmuspapier, Absorption durch Wasser.

b) in ein anderes Reagenzglas, das 10 ccm Wasser enthält (das Zuleitungsrohr soll nicht in das Wasser tauchen). — Schlierenbildung, Wirkung der wäßrigen Lösung auf Lackmus und Silbernitrat.

β) Gehaltsbestimmung der Salzsäuren des Laboratoriums. a) Bestimme das spez. Gew. durch Abwägen in einem 50 ccm Fläschchen, oder durch ein Aräometer (vgl. die Tabelle in Rüdorff Grundriß, Aufl. XVI, Seite 232), b) durch Titrieren mit Normallauge (vgl. ebenda Seite 192), c) durch Eindampfen mit Ammoniak oder Fällen mit Silbernitrat (siehe Anhang 4 u. 7).

Einwirkung der Salzsäure (spez. Gew. 1,12):

1. auf die Metalle Mg, Al, Zn, Cd, Fe, Ni, Sn, Pb, Cu, Hg, Ag, Pt, Au (Spannungsreihe).

2. auf die Hydroxyde und Oxyde NaOH, AmOH, $Ca(OH)_2$, MgO, ZnO, $Fe(OH)_3$, CuO, HgO u. a.

3. auf die Sulfide
   a) Na_2S, Am_2S, Am_2S_5, ZnS, FeS — leicht löslich in verdünnter Säure,
   b) CdS, PbS, Sb_2S_3 — löslich in konz. warmer Säure,
   c) CuS und HgS — unlöslich in Salzsäure,

ferner auf die Karbonate (Marmor), Sulfite (Na_2SO_3), Phosphate (Knochenasche), Thiosulfate ($Na_2S_2O_3$).

4. auf die Lösungen von Silber-, Blei- und Merkuronitrat (Bildung unlöslicher oder schwer löslicher Chloride).

5. auf oxydierende Substanzen
   a) Superoxyde MnO_2, Pb_3O_4, Co_2O_3,
   b) Hypochlorite (Chlorkalk) und Chlorate ($KClO_3$ in der Wärme).

c) Salpetersäure (konz.),

d) chromsaures und übermangansaures Kalium.

γ) Die festen Chloride (ausgenommen Silberchlorid) werden von konz. Schwefelsäure unter Entwicklung von Salzsäuregas in Sulfate verwandelt. Die Lösungen der Chloride geben mit Silbernitrat einen Niederschlag von Chlorsilber, löslich in Ammoniak. Viele Chloride werden in der Wärme leicht durch Wasserdampf zersetzt; erhitze etwas $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ im Reagenzglase.

XXXI. Salpetersäure HNO_3.

α) Darstellung und Eigenschaften. Erwärme in einem Reagenzglase ein wenig Salpeter mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure. Im oberen Teil des Rohres kondensiert sich eine fast farblose Flüssigkeit (HNO_3). Prüfe sie auf ihren Geruch, ferner mit Lackmuspapier, durch Berühren mit einer Federfahne.

Bei stärkerem Erhitzen der obigen Mischung bilden sich rotbraune Dämpfe (NO_2) und ein rotes Destillat (?).

β) Gehaltsbestimmung einer Salpetersäure a) durch Wägen im 50 ccm-Fläschchen, b) durch Titrieren mit Normallauge.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf die Elemente und Verbindungen ist hauptsächlich eine oxydierende und je nach der Konzentration sehr verschieden.

1. Die Metalle
   a) Pb, Cu, Hg, Ag geben die Nitrate und Stickoxyde, hauptsächlich NO.
   b) Die elektropositiven Metalle Mg, Al, Zn bilden ebenfalls Nitrate und reduzieren einen Teil der Salpetersäure schließlich zu — (?). Ein wenig Zink wird mit Salpetersäure übergossen und die erhaltene Lösung mit überschüssiger Kalilauge erwärmt; prüfe das entweichende Gas auf seinen Geruch, mit rotem Lackmuspapier und mit einem Tropfen Salzsäure.
   c) Sn und Sb geben mit konz. Säure die Oxyde und NO_2.

2. Die Nichtmetalle S, P, As (Sn und Sb) geben die Säuren und NO oder NO_2.

3. Die Sulfide der Metalle verhalten sich wie Metall und Schwefel (z. B. CuS, PbS; nur HgS ist unlöslich in Salpetersäure).

4. Die Hydroxyde und Oxyde geben die Nitrate.

5. Die Karbonate und Phosphate ebenfalls, unter Freiwerden der entsprechenden Säuren.

γ) Die Nitrate werden in der Hitze mehr oder weniger leicht zersetzt. Glühe $Cu(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$ und KNO_3 im schwer schmelzbaren Glase und beobachte die Zersetzungsprodukte. Auf Kohle geglüht, bewirken sie ein Verpuffen derselben. Mit Aluminiumpulver und Kalilauge gekocht, geben sie quantitativ Ammoniak. Prüfung auf Salpetersäure (vgl. V, 10 und 11).

δ) Salpetersäure macht aus Jodkalium kein Jod frei, wohl aber die salpetrige Säure. Prüfe daraufhin geglühten Salpeter und rote rauchende Salpetersäure (vgl. oben γ u. α).

XXXII. Schwefelsäure H_2SO_4.

α) Eigenschaften. Schichte 2 ccm Wasser auf 2 ccm konz. Schwefelsäure in einem Reagenzglase; Wärmeentwicklung beim Umschütteln. Erhitze vorsichtig 5 ccm konz. Schwefelsäure zum Sieden. Tauche ein Hölzchen in konz. Schwefelsäure. Lackmus.

β) Darstellung. a) Bleikammerprozeß. Man verbrenne etwas Schwefel in einem $^1/_2$ Literkolben, dessen Wände mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) benetzt sind, und zersetze die beim Abkühlen erhaltenen Bleikammerkristalle mit Wasser. Nachweis der entstandenen Schwefelsäure durch Eindampfen mit Zuckerlösung oder durch Baryumchlorid. b) Beschreibe das Kontaktverfahren.

γ) Gehaltsbestimmung a) durch Wägen im 50 ccm Fläschchen, b) durch Titrieren mit Normallauge, c) durch Ausfällen mit Baryumchlorid (siehe Anhang 23 und 8).

δ) Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure (spez. Gew. 1,22 mit 30 % H_2SO_4) auf:

1. die Metalle der Spannungsreihe (siehe XXX, 1). — Reduktion der heißen konz. Schwefelsäure durch Cu, Hg, Ag wie auch durch C und S.
2. die Hydroxyde und Oxyde der Metalle,
3. die Sulfide, Chloride, Karbonate, Nitrate, Phosphate,
4. Die Lösungen der Salze von Ca, Sr, Ba und Pb.

XXXIII. Die Salze.

1. Verhalten der Metalle in Salzlösungen. Bringe einen Streifen blankes Silberblech in eine Lösung von Goldchlorid, etwas Quecksilber in eine Lösung von Silbernitrat, ebenso Kupfer in Quecksilberchlorid, Blei in Kupfernitrat, Cadmium in Bleinitrat, Zink in Cadmiumsulfat; ferner Kupfer in Zinksulfat. —

Tauche einen Streifen Zink- und Kupferblech in verd. Schwefelsäure; berühre beide innerhalb oder außerhalb der Flüssigkeit oder durch einen Schließungsdraht. Wo ist jetzt die Wasserstoffentwicklung? Nachweis des elektrischen Stromes und seiner Richtung.

2. Elektrolyse. Elektrolyte sind chemische Verbindungen in gelöstem oder geschmolzenem Zustande, die den Strom unter Zersetzung leiten, insbesondere die starken Säuren, Basen und deren Salze (Wasser ist kein Elektrolyt, ebensowenig festes Kochsalz oder trocknes Salzsäuregas). Sie zerfallen bei der Elektrolyse in Wasserstoff oder Metall (Kation) und den Rest (Anion), von denen erstere positiv, die zweiten negativ geladen sind:

$$H_2SO_4 = H_2^{\cdot\cdot} + (SO_4)''$$
$$KOH = K^{\cdot} + (OH)'$$
$$Na_2SO_4 = Na_2^{\cdot\cdot} + (SO_4)''.$$

Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation (Arrhenius 1887) nimmt an, daß die Elektrolyte schon in der wäßrigen Lösung mehr oder weniger vollständig in die Ionen gespalten sind. Die Leitfähigkeit ist von dem Betrage der Dissoziation abhängig und nimmt wie diese (relativ) zu mit der Verdünnung der Lösung.

3. Ionenreaktionen. Bei den meisten analytischen Reaktionen auf nassem Wege, wie bei der wechselseitigen Einwirkung der Metalle, Basen, Säuren und Salze aufeinander findet in der Tat nur ein Austausch der Ionen statt. Diese Reaktionen verlaufen besonders lebhaft und vollständig, wenn aus den Ionen nicht ionisierte Verbindungen entstehen können, also unter Bildung:

a) von Wasser bei der Entstehung von Salzen aus Säuren und Basen:

$K^{\cdot}(OH)' + H^{\cdot}(NO_3)' = K^{\cdot}(NO_3)' + H_2O$ oder allgemeiner:

$$(OH)' + H^{\cdot} = H_2O$$

b) eines unlöslichen Körpers, eines Niederschlages:

$Ag^{\cdot}(NO_3)' + Na^{\cdot}Cl' = Na^{\cdot}(NO_3)' + AgCl$ oder auch:

$$Ag^{\cdot} + Cl' = AgCl$$

c) eines Gases, das entweicht:

$$Zn + H_2^{\cdot\cdot}(SO_4)'' = Zn^{\cdot\cdot}(SO_4) + H_2$$

4. Verschiedenes Verhalten im Ionen- und Nichtionenzustand.

a) Übergieße ein Stückchen Marmor mit einer Lösung von trocknem Salzsäuregas in Toluol. Schüttle dann das Gemenge mit Wasser.

b) Gieße konz. Schwefelsäure auf ein Stück Zink. — Verdünne darauf mit Wasser.

c) Wie sind die Färbungen konz. und verd. Lösungen von Kupfer- und Kobaltchlorid? Wie wirkt Zusatz von konz. Salzsäure zu den verdünnten Lösungen? — Versetze Lösungen von Blei- und Baryumnitrat mit Salpetersäure, Bariumchlorid mit Salzsäure.

d) Wie wirken Kaliumchlorid und -chlorat auf Silbernitrat, Natriumsulfid und -sulfat auf Bleinitrat, Ammoniumsulfid auf Ferrosulfat und Kaliumferrocyanid?

5. Umkehrbare Reaktionen.[1])

a) Versetze kalt gesättigte Bleichloridlösung mit einigen Tropfen Salzsäure und leite Schwefelwasserstoff hinein. Ist die Fällung vollständig?

b) Erhitze einen Teil des bei a erhaltenen Niederschlages mit der überstehenden sauren Flüssigkeit.

c) Zu einem anderen Teile desselben Niederschlages gieße einige Tropfen kalter konz. Salzsäure.

d) Leite in die stark saure Lösung von c Schwefelwasserstoff und verdünne darauf mit Wasser.

e) Prüfe in ähnlicher Weise Lösungen von Cadmium, Antimon und Zink. — Wird Zinksulfat in neutraler Lösung durch Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt?

Bei den umkehrbaren Reaktionen stellt sich ein Gleichgewicht her zwischen den regierenden und den entstehenden Stoffen; der fernere Verlauf der Reaktion ist abhängig von der Temperatur (b), aber auch von der Änderung der Konzentration (c, d) der gelösten Stoffe (Massenwirkungsgesetz).

6. Hydrolyse. Die Lösungen der Salze zeigen ein verschiedenes Verhalten gegen Lackmuspapier:

a) $NaCl$, KNO_3, $BaCl_2$ u. a. reagieren neutral,

b) $CuSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$ und viele andere sog. neutrale Salze der Schwermetalle sauer,

c) Na_2CO_3, $NaHCO_3$, Na_2HPO_4, $Na_2B_4O_7$ reagieren alkalisch.

Der Grund dieses verschiedenen Verhaltens ist der, daß das Wasser mehr oder weniger vollständig auf die Ionen der Salze einwirkt, indem es mit dem Kation die Base, mit dem Anion die Säure bildet (umgekehrte Reaktion von 3, a) und die Wirkung

[1]) Eigentlich sind alle chemischen Reaktionen umkehrbar; wir sprechen hier nur von solchen, deren Umkehrbarkeit leicht wahrgenommen werden kann.

auf Lackmus ist von der Stärke der entstandenen Basen und Säuren (ihrem Dissoziationsgrade) abhängig. Die Zersetzung durch Wasser, die Hydrolyse, ist besonders vollständig, wenn eins der Zersetzungsprodukte in den Nichtionenzustand übergeht, z. B. durch die Bildung unlöslicher basischer Verbindungen (Merkuronitrat, Wismutnitrat, Antimonchlorid) oder wenn die Säure gasförmig entweichen kann, z. B., wenn Lösungen von Aluminiumsulfat oder Ferrichlorid mit Natriumacetat erwärmt werden (IV, 17).