I. Qualitative Analyse.

Allgemeines.

Methode der Analyse. Reaktionen.

Die Aufgabe der qualitativen chemischen Analyse besteht darin die chemische Natur der Stoffe bzw. die Art der in ihnen vor kommenden Elemente und Verbindungen der Elemente festzustellen Zur Lösung dieser Aufgabe nimmt man mit den zu untersuchenden Körpern *chemische Vorgänge* vor.

Im *weiteren Sinne* heißt ein jeder zwischen zwei oder mehr Elementen oder zusammengesetzten Stoffen verlaufender chemischer Vorgang eine „chemische Reaktion". Im engeren Sinne hingegen führen in der chemischen Analyse besonders solche chemische Vorgänge den Namen „Reaktionen", die für den obigen Zweck, die Natur der Körper festzustellen, geeignet sind.

Soll ein chemischer Vorgang für die Zwecke der Analyse brauchbar sein, so müssen die in seinem Verlauf naturgemäß eintretenden chemischen Änderungen gleichzeitig mit sinnfälligen, leicht zu beurteilenden Änderungen der äußeren Eigenschaften der verschiedenen Körper verbunden sein, also mit Änderungen der Löslichkeit, der Farbe usf.

Ruft beispielsweise in irgendeiner durch Salzsäure stark sauer gemachten Flüssigkeit ein Zusatz von Gipslösung sofort die Ausscheidung eines weißen unlöslichen Körpers hervor, so können wir auf Grund dieser Erscheinung mit Sicherheit schließen, daß in der Flüssigkeit Verbindungen des Elementes Baryum vorhanden sind.

Tritt eine derartige Reaktion nur bei einem einzigen Körper ein, bei allen anderen Körpern aber nicht, so nennen wir sie charakteristisch für den betreffenden Körper. Läßt sie sich selbst bei Vorhandensein sehr geringer Mengen des fraglichen Körpers noch deutlich und zweifelsfrei hervorrufen, so heißt sie empfindlich. Die analytisch verwerteten Reaktionen weisen nach beiden Richtungen hin ziemliche Verschiedenheiten untereinander auf; je charakteristischer und gleichzeitig empfindlicher aber eine Reaktion ist, desto schätzbarer ist sie für die Analyse.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0018-8
DFG

Die Stoffe der Analyse. Säuren, Basen, Salze.

Die weitaus meisten Reaktionen der Analyse spielen sich in wässerigen Lösungen von Säuren, Basen und Salzen ab. Es erscheint daher zweckmäßig, eine kurze Übersicht über die hauptsächlichsten Artverschiedenheiten innerhalb dieser drei Gruppen zu geben.

Säuren.

Als Säuren bezeichnet man solche Verbindungen von Elementen 1
oder Elementengruppen mit Wasserstoff, die, neben der Reaktion auf Pflanzenfarben (siehe oben X), als charakteristische chemische Eigenschaft die aufweisen, daß ein oder mehrere ihrer Wasserstoffatome sich direkt durch Metalle ersetzen lassen. So sind Säuren die Verbindungen

Chlorwasserstoff HCl Salpetersäure NO_3H

und durch Ersatz ihres Wasserstoffs etwa durch Natrium oder Silber entstehen die Verbindungen

Natriumchlorid $NaCl$ Natriumnitrat NO_3Na
Silberchlorid $AgCl$ Silbernitrat NO_3Ag.

Je nach der Anzahl der ersetzbaren Wasserstoffatome, welche sich in je einer Molekel der verschiedenen Säuren vorfinden, teilt man die Säuren ein in

Einwertige (einbasische) Säuren z. B. HCl, HJ, NO_3H
Zweiwertige (zweibasische) Säuren z. B. CO_3H_2, SO_4H_2
Dreiwertige (dreibasische) Säuren z. B. PO_4H_3, AsO_4H_3.

Sind die Säuren nicht reine Wasserstoffsäuren, wie HCl, HJ, HBr, sondern enthalten sie neben dem Wasserstoff auch noch Sauerstoff, wie NO_3H, SO_4H_2, so können sie Abspaltung von Wasser erfahren. Sie werden dadurch, je nach den Umständen, zu Anhydriden oder Anhydrosäuren.

Anhydride. 2

Anhydride enthalten keinen durch Metalle ersetzbaren Wasserstoff mehr; sie bilden sich bei einwertigen Säuren durch den Austritt einer Molekel Wasser aus zwei Molekeln Säure, deren Reste sich dann zu dem Anhydrid vereinigen:

$$2\,NO_3H \text{ minus } H_2O = N_2O_5 \text{ (Salpetersäureanhydrid)};$$

bei zweiwertigen Säuren tritt aus einer Molekel Säure eine Molekel Wasser aus:

$$SO_4H_2 \text{ minus } H_2O = SO_3 \text{ (Schwefelsäureanhydrid)};$$

bei dreiwertigen verlieren zwei Molekel Säure drei Molekel Wasser:

$$2\,PO_4H_3 \text{ minus } 3\,H_2O = P_2O_5 \text{ (Phosphorsäureanhydrid)}.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0019-7 DFG

3 **Anhydrosäuren.**

Anhydrosäuren können nur aus mehrbasischen Säuren entstehen; sie enthalten nach stattgefundener Wasserabspaltung *immer noch durch Metalle ersetzbaren Wasserstoff.* Trotz der teilweisen „Anhydrisierung" sind sie also noch *wirkliche Säuren.*

So bildet sich beispielsweise aus der Orthophosphorsäure PO_4H_3 durch Abspaltung von einer Molekel Wasser die Metaphosphorsäure PO_3H

$$PO_4H_3 \text{ minus } H_2O = PO_3H,$$

durch Abspaltung der halben Menge Wasser jedoch die Pyrophosphorsäure $P_2O_7H_4$

$$2\ PO_4H_3 \text{ minus } H_2O = P_2O_7H_4.$$

Allgemein pflegt man, wie im gewählten Beispiel, die Säure mit dem höchstbekannten Wasserstoffgehalt Orthosäure zu nennen. Von den aus ihr entstehenden Anhydrosäuren bezeichnet man diejenige, die durch den geringstmöglichen Wasseraustritt entsteht, als Pyrosäure, die durch den höchstmöglichen Wasseraustritt hervorgebrachte als Metasäure.

4 **Basen.**

Als Basen bezeichnet man die Hydroxyde der Metalle. Das Charakteristische einer Base ist also, daß sie neben Metall eine oder mehrere Hydroxylgruppen, OH, in ihre Molekel einschließt. Je nach der Zahl der in der Molekel enthaltenen Hydroxylgruppen unterscheidet man

einwertige Basen, z. B. NaOH, KOH,
zweiwertige Basen, z. B. $Ba(OH)_2$,
dreiwertige Basen, z. B. $Bi(OH)_3$.

5 **Salze.**

Vereinigen sich Säuren mit Basen, so entstehen Verbindungen, die man als Salze bezeichnet. Und zwar erfolgt die Salzbildung in diesem Falle, da sich der Wasserstoff der Säure mit dem Hydroxyl der Base vereinigt, beispielsweise nach dem Schema

$$NO_3H + NaOH = NO_3Na + H_2O$$

jedesmal unter gleichzeitigem Wasseraustritt.

Den Prozeß der Salzbildung aus Säure und Base nennt man auch „*Neutralisation*". Das Produkt des Prozesses wird als neutrales Salz bezeichnet, wenn nach beendigter Neutralisation weder Wasserstoffatome noch Hydroxylgruppen unvereinigt zurückgeblieben sind.

6 Aus der Vereinigung von einwertigen Säuren mit einwertigen Basen muß, wie auch obige Gleichung unmittelbar zeigt, stets ein neutrales Salz (normales Salz) hervorgehen.

7 Vereinigen sich aber z. B. zwei- oder mehrwertige Säuren mit einwertigen Basen, so kann natürlich auch hierbei ein neutrales Salz entstehen. Je nach den Umständen kann aber auch der Fall eintreten, daß nur *ein Teil des Säurewasserstoffs neutralisiert* wird. Als-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0020-8 DFG

dann entsteht ein saures Salz (Hydrosalz). So bildet sich z. B. aus der zweiwertigen Schwefelsäure nach dem Schema

$$SO_4H_2 + NaOH = SO_4HNa + H_2O$$

das saure Natriumsulfat, auch Natriumhydrosulfat genannt.

Bei dreiwertigen Säuren sind neben dem neutralen Salze noch zwei verschiedene saure Salze möglich, so daß beispielsweise die dreiwertige Orthophosphorsäure liefern kann:

$$PO_4H + 3\,NaOH = 3\,H_2O + PO_4Na_3, \quad \text{Trinatriumorthophosphat} \Big\} \text{neutral}$$
$$PO_4H_3 + 2\,NaOH = 2\,H_2O + PO_4HNa_2, \quad \text{Binatriumhydroorthophosphat} \Big\} \text{sauer.}$$
$$PO_4H_3 + NaOH = H_2O + PO_4H_2Na, \quad \text{Natriumbihydroorthophosphat} \Big\}$$

Umgekehrt können aus zwei- oder mehrwertigen Basen und 8
einwertigen Säuren sogenannte basische Salze (Oxysalze) entstehen, wenn von den vorhandenen *Hydroxylgruppen* sich *nicht sämtliche* mit dem Säurewasserstoff umsetzen. So entsteht nach dem Schema

$$Mg{<}^{OH}_{OH} + HCl = Mg^{OH}_{Cl} + H_2O$$

das basische Magnesiumchlorid, das man auch als Magnesiumoxychlorid bezeichnet.

Das Charakteristische der neutralen Salze izt also, daß in ihnen weder Säurewasserstoff noch Basenhydroxyl mehr vorhanden ist. In der Molekel eines sauren Salzes findet sich noch durch Metalle ersetzbarer Wasserstoff, die Molekel eines basischen Salzes führt noch eine oder mehrere Hydroxylgruppen.

„Gruppen" der Analyse. 9

In der allgemeinen anorganischen Chemie teilt man die große Zahl der Elemente in Familien und Gruppen nach Maßgabe des natürlichen, *periodischen Systems* der Elemente. (Vgl. Anhang.)

In der qualitativen Analyse hingegen pflegt man die in Betracht kommenden Elemente zunächst in Metalle und Metalloide zu sondern und dann noch diese Abteilungen, besonders die Abteilung der Metalle, aus praktischen Rücksichten in mehrere Gruppen zu zerlegen.

So ergibt sich folgende analytische Einteilung der wichtigeren Elemente:

A. Metalle.

a) Kupfergruppe: Cu, Hg, Ag, Pb, Bi, Cd.
b) Arsengruppe: As, Sb, Sn.
c) Eisengruppe: Fe, Al, Cr, Mn, Co, Ni, Zn.
d) Gruppe der alkalischen Erdmetalle: Ca, Ba, Sr, Mg.
e) Gruppe der Alkalimetalle: Na, K, Li.

B. Metalloide (Nichtmetalle).

Verbindungen der Metalloide, Körper sauren Charakters, Säuren.
1. Anorganische Säuren. 2. Organische Säuren.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0021-4 DFG

Einzelne dieser analytischen Gruppen, so d) und e), fallen mit Familien des periodischen Systems zusammen, andere wieder enthalten Glieder aus den verschiedensten natürlichen Familien. Ebenso finden sich unter den *Metallen* manche aufgeführt, die eigentlich, wie Arsen und Antimon, zu den *Metalloiden* gerechnet werden müssen. Diese Härten erklären sich dadurch, daß diese ganze analytische Einteilung eben ein künstliches System darstellt, das nur mit Rücksicht auf gewisse Bedürfnisse der Analyse aufgebaut ist.

Im nachfolgenden finden sich, nach diesen Gruppen geordnet, die wichtigsten analytischen Reaktionen der hauptsächlichsten anorganischen Körper. Zu einer gründlichen Kenntnis der anorganischen Chemie genügt jedoch die praktische Ausführung dieser Reaktionen nicht. Die analytischen Reaktionen bilden ja, wie eingangs dieses Abschnittes auseinandergesetzt, nur einen Teil der gesamten die Körper kennzeichnenden chemischen Vorgänge. Es ist daher durchaus unerläßlich, neben diesen praktischen Übungen stets die einschlägigen Kapitel in einem Lehrbuch der Chemie gründlich durchzuarbeiten.

---

1. Reaktionen anorganischer Stoffe.

Metalle.

I. Kupfergruppe (Pb, Cu, Ag, Hg, Bi, Cd).

Die Metalle dieser Gruppe sind analytisch dadurch charakterisiert, daß sie *aus saurer Lösung* durch Schwefelwasserstoff als unlösliche Sulfide ausgefällt werden.

Blei [Plumbum] Pb. 207,1.

Vorkommen: Meist als *Bleiglanz*, PbS. Weiter auch als *Weißbleierz*, CO_3Pb und *Anglesit*, SO_4Pb.

Allgemein chemisches Verhalten: Das *metallische* Blei, ein bläulich-weißes glänzendes, an der Luft durch Oxydation bald matt werdendes Schwermetall[1]) der Dichte 11,34 (Wasser = 1), löst sich leicht in Salpetersäure. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure verändern dasselbe nicht. Konzentrierte Schwefelsäure löst es sogar beim Kochen nur langsam und in verhältnismäßig geringer Menge. In seinen Verbindungen tritt das Blei zwei- und vierwertig auf. Letzteres Verhalten entspricht seiner Stellung im periodischen System in der vierten, der Kohlenstoff-Familie. (Siehe Anhang.)

---

[1]) Die Metalle pflegt man nach ihrer *Dichte* (ihrem *spezifischen Gewicht*), die sich in den Grenzen 0,59 (bei Lithium) und 22,50 (bei Osmium) bewegt, in *Leichtmetalle* (Dichte $< 5-6$) und *Schwermetalle* (Dichte $> 5-6$) zu sondern. Diese Einteilung ist willkürlich, aber viel in Anwendung.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0022-9 DFG

Als Typen seiner Verbindungen mögen dienen:

$\overset{II}{Pb}(OH)_2$	$\overset{II}{Pb}O$	$(NO_3)_2\overset{II}{Pb}$	$(C_2H_3O_2)_2\overset{II}{Pb}$
Bleihydroxyd	Bleioxyd (Bleiglätte)	Bleinitrat	Bleiacetat (Bleizucker
$\overset{IV}{Pb}(OH)_4$	$\overset{IV}{Pb}O_2$	$\overset{IV}{Pb}O_4Ca_2$	
Bleisäure	Bleisäureanhydrid (Bleisuperoxyd)	Calciumplumbat Bleisaures Calcium.	

Blei und seine Verbindungen in der Heilkunde: Alle Verbindungen des Bleis sind giftig; sie spielen daher eine Rolle in der Toxikologie. In kleinen, an und für sich unschädlichen Mengen fortgesetzt aufgenommen (bei Arbeitern in Bleifarbenfabriken, Glashütten, Schriftgießereien usw.), verbleiben sie sehr lange im Organismus und führen so durch Kumulation zu verschiedenen bösartigen „Gewerbekrankheiten".

In der Heilkunde wird *innerlich* das Bleiacetat $(C_2H_3O_2)_2Pb$ (Plumbum aceticum), wegen seines süßen Geschmacks auch „*Bleizucker*" genannt, zuweilen als zusammenziehendes Mittel angewendet. *Äußerlich* dienen verschiedene Bleiverbindungen, das *Bleioxyd*, PbO, die *Bleiglätte* (Plumbum oxydatum, Lithargyrum); das basische *Bleikarbonat*, das *Bleiweiß* (Versuch 13) (Plumbum carbonicum, Cerussa), weiter die wässerige Lösung von Bleioxyd in Bleiacetat, *basisches Bleiacetat* (Liquor Plumbi subacetici, früher Acetum plumbi) sowie Verbindungen des Bleis mit Fettsäuren, *Pflaster* (Emplastrum Plumbi, Emplastrum Lithargyri) usw. zu mancherlei Zwecken. Insonderheit benutzt man die verschiedenen Verbindungen des Bleis auf Wundflächen als adstringierende und austrocknende Mittel, weil Bleiverbindungen mit Eiweißstoffen feste unlösliche Niederschläge bilden.

Bei den folgenden Reaktionen der einzelnen Stoffe sind die wichtigsten, meist als „Identitätsreaktionen" benutzten stets durch Ansternen hervorgehoben.

Versuchsmaterial: *Metallisches Blei*, Pb.

Man löse ein Stückchen Bleimetall in einer Mischung gleicher 10
Volumina konzentrierter Salpetersäure und Wasser unter Erwärmen auf. Es entwickelt sich Stickoxyd, bzw. Stickstoffdioxyd (s. 19):

$$3\,Pb + 8\,NO_3H = 3\,(NO_3)_2Pb + 2\,NO + 4\,H_2O.$$

Die erhaltene fast neutrale *Bleinitratlösung* (sollte dieselbe *zu viel* freie Salpetersäure enthalten, so versetze man sie vorsichtig tropfenweise mit Ammoniak, bis ein *schwacher* Niederschlag entsteht und filtriere) wird mit Wasser passend verdünnt und in gesonderten Teilen versetzt:

1. mit *Schwefelwasserstoff*. Es fällt schwarzes *Bleisulfid*, PbS. 11

$$(NO_3)_2Pb + H_2S = PbS + 2\,NO_3H.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0023-5 DFG

12 2. mit *Natriumhydroxyd*. Es fällt zuerst ein weißer Niederschlag von *Bleihydroxyd*, $Pb(OH)_2$, der bei weiterem Zusatz des Natriumhydroxyds im Überschuß des letzteren sich *klar auflöst*.

$$\alpha)\ (NO_3)_2Pb + 2\,NaOH = Pb(OH)_2 + 2\,NO_3Na$$
$$\beta)\ Pb(OH)_2 + 2\,NaOH = \underbrace{Pb(ONa)_2}_{\text{in der Lösung.}} + 2\,H_2O$$

Das Bleihydroxyd spielt starken Basen (Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd) gegenüber die Rolle einer Säure, d. h. der *Wasserstoff* seiner Hydroxylgruppen läßt sich durch die Alkalimetalle ersetzen.

$$Pb^{OH}_{OH} \qquad Pb^{ONa}_{ONa} \qquad Pb^{OK}_{OK}$$

Hierdurch entstehen leichtlösliche *salzartige* Verbindungen ($Pb(ONa)_2$, $Pb(OK)_2$). Man bezeichnet sie als „*Alkaliplumbite*", bleiigsaure Salze, gegenüber den *Plumbaten*, den bleisauren Salzen. (Siehe S. 11 oben.

13 3. mit *Natriumkarbonat*. Es fällt ein weißer Niederschlag von *basischem Bleikarbonat* von wechselnder Zusammensetzung.

Ein solches basisches Bleikarbonat, wie etwa von der Zusammensetzung $2\,CO_3Pb \cdot Pb(OH)_2$ ist das technisch als Anstrichfarbe usw. angewendete *Bleiweiß*. Medizinische Verwendung siehe oben.

14 4. mit *Salzsäure*. Es fällt *Bleichlorid*, $PbCl_2$, weiß, kristallinisch.

$$(NO_3)_2Pb + 2\,HCl = PbCl_2 + 2\,NO_3H.$$

15 Das Bleichlorid ist bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser nicht unlöslich, sondern nur *sehr schwer löslich*. Obige Reaktion tritt daher in sehr verdünnten Bleisalzlösungen nicht ein.

Die Löslichkeit des Bleichlorids im Wasser nimmt aber mit steigender Temperatur ziemlich zu, deshalb läßt es, in passender Menge mit siedendem Wasser zusammengebracht, sich *klar auflösen*.

Man filtriere das in 14 gefällte Bleichlorid ab und erhitze eine nicht zu große Menge mit steigenden Wassermengen zum Sieden bis zur klaren Lösung. Beim allmählichen Erkalten kristallisiert dann das Bleichlorid zum großen Teil wieder in hübschen Kriställchen aus.

16 *5. mit verdünnter *Schwefelsäure*. Es fällt ein weißer, bei Zusatz eines Überschusses von verdünnter Schwefelsäure *fast unlöslicher* Niederschlag von *Bleisulfat*, SO_4Pb.

$$(NO_3)_2Pb + SO_4H_2 = SO_4Pb + 2\,NO_3H.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0024-1 DFG

Die Erklärung für die Wirkung des Überschusses der Schwefelsäure folgt später.

Die Reaktion mit Schwefelsäure ist für den Nachweis des Bleies 17
empfindlich und *sehr wichtig*. Eine ganz analoge Fällung (SO_4Ba) geben allerdings auch Baryumsalze. Das Bleisulfat kann jedoch von dem Baryumsulfat, dem es sonst im Aussehen sehr ähnlich ist, durch seine Löslichkeit in basisch weinsaurem Ammonium leicht unterschieden werden.

Man übersättige ein wenig einer Lösung von Weinsäure mit Ammoniak, so daß das Ammoniak durch den Geruch stark wahrnehmbar ist; in diese, „*basisch weinsaures Ammonium*" enthaltende Flüssigkeit trage man ein wenig des in Versuch 16 gewonnenen Bleisulfats, das man auf einem kleinen Filter abfiltriert hat, mittels eines Glasstabes ein und erwärme gelinde; *es entsteht eine klare Lösung*.

In dieser Lösung kann das vorhandene Blei durch einige Tropfen Schwefelammonium als schwarzes Bleisulfid gefällt oder durch Übersättigen der Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure wieder als weißes Bleisulfat abgeschieden und somit nachgewiesen werden.

Baryumsulfat löst sich beim Behandeln mit basisch weinsaurem Ammonium *nicht auf*.

*6. mit gelbem *Kaliumchromat*, CrO_4K_2. Es fällt gelbes *Blei-* 18
chromat, CrO_4Pb.

$$(NO_3)_2Pb + CrO_4K_2 = 2\,NO_3K + CrO_4Pb.$$

Das Bleichromat dient in der Technik unter dem Namen „*Chromgelb*" als Malerfarbe. Es ist in Essigsäure unlöslich, in Salpetersäure aber, sowie in Kali- oder Natronlauge löslich. Man filtriere den Niederschlag ab und mache diese Löslichkeitsversuche mit gesonderten Anteilen des Niederschlags.

Allgemeines über Auflösung der Metalle, insbesondere die Auflösung in Salpetersäure.

Manche Metalle, wie Eisen, Zink, Aluminium, lösen sich leicht in 19
Säuren, *unter direkter Verdrängung des Wasserstoffes* der betreffenden Säure, z. B.

$$Fe + 2\,HCl = FeCl_2 + H_2$$
$$Zn + SO_4H_2 = SO_4Zn + H_2.$$

Man nennt solche Metalle „*unedle Metalle*".

Andere Metalle, wie Blei, Kupfer, Silber, Quecksilber, zeigen aber ein *viel geringeres* Bestreben in die Salzform überzugehen und es bedarf dazu einer vorangehenden *Oxydation* des Metalls. Derartige Metalle werden als „edle" Metalle bezeichnet.

Als *Oxydations-* und gleichzeitig *Lösungs*mittel dient in solchen Fällen meistens die *Salpetersäure* oder auch das „*Königswasser*", eine Mischung von Salz- und Salpetersäure.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0025-6 DFG

Allgemein geben bei solchen Oxydationen durch Salpetersäure 2 Molekel Salpetersäure 3 Atome Sauerstoff ab; die Salpetersäure wird bei diesem Vorgange selbst „*reduziert*", d. h. sie geht in ein niederes Oxyd des Stickstoffs, das Stickoxyd, NO, über.

$$2\,NO_3H = 2\,NO + H_2O + 3\,O.$$

Der Vorgang der Lösung eines edlen Metalls, z. B. des Bleis, läßt sich daher *formal* in zwei Reaktionsstufen zerlegen:

a) Oxydation des Metalls:

$$3\,Pb + 2\,NO_3H = H_2O + 2\,NO + 3\,PbO \qquad (1)$$

b) Lösung des Oxyds in der überschüssigen Salpetersäure zu Nitrat:

$$3\,PbO + 6\,NO_3H = 3\,(NO_3)_2Pb + 3\,H_2O \qquad (2)$$

Der ganze, aus den beiden, in Wirklichkeit übrigens nebeneinander, nicht nacheinander verlaufenden Reaktionsstufen sich zusammensetzende Vorgang wird daher durch die Kombination (Addition) von (1) und (2) ausgedrückt:

$$3\,Pb + 8\,NO_3H = 3\,(NO_3)_2Pb + 4\,H_2O + 2\,NO \quad \text{(siehe oben 10)}$$

Das bei dieser Reaktion stets entstehende Stickoxyd NO ist an sich ein *farbloses* Gas; durch den Sauerstoff der Luft geht es aber sofort in *rotes* Stickstoffdioxyd NO_2 über:

$$NO + O = NO_2,$$

und aus diesem bestehen die roten Dämpfe, die wir stets bei solchen Oxydationen von Metallen durch Salpetersäure beobachten.

Kupfer [Cuprum]. Cu. 63,6.

Vorkommen: Kupferglanz, Cu_2S; Kupferkies, $CuFeS_2$; Buntkupfererz, $Cu_2S \cdot CuS \cdot FeS$; Malachit, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ und andere.

Allgemein chemisches Verhalten: Das metallische Kupfer, ein rotes, glänzendes Schwermetall der Dichte 8,95, von kristallinischem Gefüge, löst sich nicht in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure; konzentrierte Schwefelsäure löst es langsam erst in der Hitze; das beste Lösungsmittel für Kupfer, schon bei gewöhnlicher Temperatur, ist Salpetersäure.

In seinen Verbindungen findet sich das Kupfer *ein-* und *zweiwertig*. Die Verbindungen des einwertigen Kupfers, die *Cuproverbindungen*, sind in Wasser unlöslich und, soweit sie *salzartiger Natur* sind, von *weißer* Farbe:

$\overset{I}{Cu}OH$	$\overset{I}{Cu_2}O$	$\overset{I}{Cu}J$	$\overset{I}{Cu}Cl$
Cuprohydroxyd	Cuprooxyd (Kupferoxydul)	Cuprojodid (Kupferjodür)	Cuprochlorid (Kupferchlorür)
gelb	rot	weiß	weiß.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0026-2 DFG

Die zweiwertigen *Cupriverbindungen* sind in Wasser oder schwachen Säuren leicht löslich, und zwar mit charakteristischer *blauer* Farbe.

$\overset{II}{Cu}(OH)_2$	$\overset{II}{Cu}O$	$\overset{II}{Cu}SO_4$	$\overset{II}{Cu}Cl_2$
Cuprihydroxyd	Cuprioxyd	Cuprisulfat	Cuprichlorid
	(Kupferoxyd)	(Kupfersulfat, Kupfervitriol)	(Kupferchlorid).
blau	schwarz		

Für die Analyse haben hauptsächlich die letzteren, die *Cupriverbindungen*, Bedeutung.

Kupferverbindungen in der Heilkunde: Kupfersalze sind giftig, wenn auch in geringerem Grade, als man im täglichen Leben anzunehmen pflegt. Medizinisch dient das *Kupfersulfat*, SO_4Cu, „*Kupfervitriol*" (Cuprum sulfuricum), in speziellen Fällen zuweilen *innerlich* als Brechmittel. *Äußerlich* benutzt man das Kupfersulfat, in Lösung und in fester Form (Kupferstift), als Ätzmittel. Für diese Anwendung kommt der Umstand in Betracht, daß Kupfersalze mit dem Eiweiß der Schleimhautabsonderungen feste chemische Verbindungen, unlösliche Kupferalbuminate bilden. Die **Zahnheilkunde** benutzt in ausgedehntem Maße das metallische Kupfer, in Gemeinschaft mit Quecksilber als Kupferamalgam (s. S. 65, 66, 67), zum Füllen von Zahnhöhlen. Infolge der antiseptischen Wirkung der Kupferverbindungen hemmt diese Füllung erfahrungsgemäß sehr das Wiederauftreten von Caries.

Versuchsmaterial: *Krystallisiertes Kupfersulfat*, (*Kupfervitriol*) $SO_4Cu\,5\,H_2O$, oder *Kupfernitrat*, $(NO_3)_2Cu\,3\,H_2O$.

Man versetze eine Lösung des Salzes nach *passendem Verdünnen* 20
mit Wasser in gesonderten Teilen:

1. mit *metallischem Eisen*. Ein in die Lösung hineingestellter 21
blanker Eisendraht (langer Nagel) wird rot durch niedergeschlagenes *Kupfermetall*.

$$(NO_3)_2Cu + Fe = Cu + (NO_3)_2Fe.$$

2. Man versetze die Kupferlösung mit überschüssigem *Natrium-* 22
hydroxyd. Es fällt *blaues Kupferhydroxyd*, $Cu(OH)_2$; beim Erhitzen zum Sieden verliert der Niederschlag Wasser und geht in *schwarzes Kupferoxyd*, CuO, über.

$$\alpha)\ (NO_3)_2Cu + 2\,NaOH = Cu(OH)_2 + 2\,NO_3Na$$
$$\beta)\ Cu(OH_2) = CuO + H_2O.$$

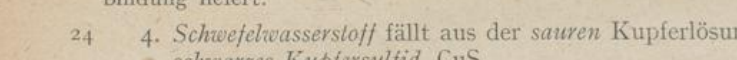
Aus einer mit Weinsäure oder weinsauren Salzen versetzten Kupferlösung fällt Natriumhydroxyd *kein Kupferhydroxyd*. Es entsteht vielmehr eine *dunkle blau gefärbte* klare Lösung. (Fehlingsche Lösung 257.) Vergleiche auch (61).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0027-8 DFG

23 *3. *Ammoniak* zur Kupferlösung hinzugesetzt, fällt zuerst einen grünblauen Niederschlag von basischem Salz, der sich bei weiterem Zusatz von Ammoniak im Überschuß desselben zu einer *tiefdunkelblauen* Flüssigkeit auflöst. (61).

Die Reaktion ist sehr *empfindlich*, auch ganz kleine Kupfermengen werden dadurch angezeigt; sie ist auch *charakteristisch* für Kupfer, da kein anderes Metall (mit Ausschluß von Nickel, welches sich einigermaßen ähnlich verhält) mit Ammoniak eine derartige blaue Verbindung liefert.

24 4. *Schwefelwasserstoff* fällt aus der *sauren* Kupferlösung sofort *schwarzes Kupfersulfid*, CuS.



$$(NO_3)_2Cu + H_2S = CuS + 2\,NO_3H.$$

Der gleiche Niederschlag wird hervorgebracht, wenn man die Säure der Kupferlösung mit Alkali oder Ammoniak fast völlig abstumpft und alsdann Schwefelammonium hinzusetzt.

Das Kupfersulfid ist in verdünnter Salpetersäure beim Erwärmen löslich.

Silber [Argentum]. Ag. 107,9.

Vorkommen: Gediegen; *Silberglanz*, Ag_2S; *Rotgültigerz*, Ag_3SbS_3; *lichtes Rotgültigerz*, Ag_3AsS_3; *Hornsilber*, AgCl. Weiter in geringer Menge in natürlichen Sulfiden, besonders im *Bleiglanz*, PbS.

Allgemein chemisches Verhalten: Das metallische Silber, ein rein weißes Schwermetall von der Dichte 10,49, wird von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure nicht gelöst, konzentrierte Schwefelsäure greift es in der Siedehitze an. Leicht löst es sich in Salpetersäure.

Silber fungiert in seinen Verbindungen stets als *einwertiges* Element; es nähert sich darin den Alkalimetallen, in deren Familie, wenn auch in der Nebengruppe, es im periodischen System seinen Platz hat.

Ag_2O	AgCl	NO_3Ag
Silberoxyd	Silberchlorid	Silbernitrat (Höllenstein)

Silber und Silberverbindungen in der Heilkunde: Das in der Heilkunde wohl am häufigsten verwendete Silberpräparat ist das *Silbernitrat*, NO_3Ag (Argentum nitricum). Seine *innerliche* Verwendung ist beschränkt; um so öfter wird es *äußerlich* als energisches, aber nur oberflächlich wirkendes *Ätzmittel* benutzt; sowohl als wässerige Lösung verschiedener Konzentration wie als feste Substanz in Form durch Schmelzen hergestellter Ätzstifte. (Höllenstein, Lapis infernalis oder kurzweg „Lapis", oder als Lapis mitigatus: 1 Teil Argent. nitr. und 2 Teile Salpeter, Kalium nitricum.) Beim Ätzen vereinigt sich das Silber des Silbernitrats mit den Eiweißstoffen zu unlöslichen schorfbildenden Silberalbuminaten, die freiwerdende Salpetersäure zerstört gleichzeitig die oberste Zellschicht.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0028-3 DFG

Zu manchen Zwecken, wie zu Injektionen, wendet man öfters *organische Silberverbindungen* an, deren Lösungen weder durch Eiweiß noch durch die in den Körperflüssigkeiten stets vorkommenden Chloride gefällt werden (Versuch 29); z. B. Verbindungen des Silbers mit gewissen Eiweißstoffen (Protargolum) oder auch Salze des Silbers mit bestimmten organischen Säuren, Milchsäure, Citronensäure usw. Auch *metallisches* Silber in feinstzerteiltem Zustande, in *kolloidaler Lösung* (hierüber vgl. 113) (Argentum colloidale, Collargol) wird innerlich und äußerlich gebraucht.

Alle Silberverbindungen töten in hohem Maße die Bakterien, sie wirken also gleichzeitig stark antiseptisch.

Das in der **Zahnheilkunde** vielfach als Füllmaterial verwendete *Silberamalgam* besteht, abgesehen vom Quecksilber, aus ca. 50—65 Teilen metallischem Silber und 50—35 Teilen Zinn, unter Umständen mit kleineren Zusätzen von Gold, Platin (Zink, Kupfer (s. S. 65, 66, 67)).

Versuchsmaterial: *Silbernitrat* (*Höllenstein*), NO_3Ag.

Aus einer verdünnten Silbernitratlösung (etwa 0,5 g Silbernitrat auf 50 cc Wasser) wird:

1. durch metallisches *Kupfer*, Einhängen eines Stückchens blanken Kupferbleches, das *Silber metallisch* ausgefällt. Zugleich geht eine äquivalente Menge Kupfer in Lösung und die Flüssigkeit wird blau. 25

$$2\,NO_3Ag + Cu = 2\,Ag + (NO_3)_2Cu.$$

2. durch *Natronlauge* braunschwarzes *Silberoxyd*, Ag_2O, niedergeschlagen 26

$$2\,NO_3Ag + 2\,NaOH = 2\,NO_3Na + Ag_2O + H_2O,$$

das auch im Überschuß des Fällungsmittels unlöslich ist.

3. durch *Ammoniak* nichts niedergeschlagen. 27

In *konzentrierten* Silberlösungen fällt durch Ammoniak bei vorsichtigem Zusatz der gleiche braunschwarze Niederschlag, *Silberoxyd*, Ag_2O, wie in 26, der sich dann aber im geringsten Überschuß von Ammoniak wieder völlig auflöst. (61)

Zu Silbersalzlösungen *gleichzeitig* Natron- oder Kalilauge und Ammoniak hinzuzubringen, oder eine ammoniaksalzhaltige Silberlösung mit Natron- oder Kalilauge zu versetzen, *muß sorgfältig vermieden* werden. Es kann dann das außerordentlich explosive *Bertholletsche Knallsilber* entstehen.

4. durch *Schwefelwasserstoff* sowohl wie durch Schwefelammonium *schwarzes Silbersulfid*, Ag_2S, löslich in erwärmter Salpetersäure, niedergeschlagen. 28

$$2\,NO_3Ag + H_2S = Ag_2S + 2\,NO_3H.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0029-2 DFG

29 *5. durch *Salzsäure* (oder auch jedes lösliche Chlorid, z. B. Chlornatrium) weißes, am Lichte sich violett färbendes unlösliches *Silberchlorid*, AgCl, gefällt.

$$NO_3Ag + HCl = AgCl + NO_3H.$$

Der weiße flockige, „käsige" Chlorsilberniederschlag löst sich, wie man sich durch den Versuch überzeuge, *leicht* in *Atzammoniak* und *kohlensaurem Ammonium*. Hierdurch läßt er sich von anderen ähnlichen Silberverbindungen unterscheiden und als Chlorsilber charakterisieren. Aus diesen ammoniakalischen Lösungen wird durch Übersättigen mit Salpetersäure wieder Silberchlorid ausgefällt.

Diese sehr feine und charakteristische Reaktion auf Silber ist natürlich auch umgekehrt anwendbar: *Lösliche Silbersalze sind das spezifische Reagenz auf Chloride.*

Quecksilber [Hydrargyrum]. Hg. 200,6.

Vorkommen: Gediegen und in Verbindungen. *Zinnober*, HgS.

Allgemein chemisches Verhalten: Das metallische Quecksilber, ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges (Erstarrungspunkt $-38{,}9^0$), silberweißes Schwermetall der Dichte 13,6, wird von *Salzsäure* und verdünnter *Schwefelsäure* nicht angegriffen. *Konzentrierte Schwefelsäure* löst es *in der Hitze*. *Salpetersäure* löst es, wenn sie *kalt* und nicht zu konzentriert angewendet wird und Quecksilbermetall im Überschuß bleibt, zu *Merkuronitrat; heiße* konzentrierte Salpetersäure zu *Merkurinitrat*. *Königswasser* (39) löst das Quecksilber zu *Merkurichlorid*.

Das Quecksilber bildet zwei Reihen von Verbindungen. In den *Merkuroverbindungen*, auch Quecksilber*oxydul*verbindungen genannt, fungiert es als *einwertiges* Element.

I	I	I	I
Hg_2O	NO_3Hg	HgCl	HgJ
Quecksilber-oxydul (schwarz)	Merkuronitrat Salpetersaures Quecksilberoxydul	Merkurochlorid Quecksilberchlorür (Kalomel) (weiß)	Merkurojodid Quecksilberjodür (gelbgrün)

In den *Merkuriverbindungen*, auch Quecksilber*oxyd*verbindungen genannt, tritt es als *zweiwertiges* Element auf.

II	II	II	II
HgO	$(NO_3)_2Hg$	$HgCl_2$	HgJ_2
Quecksilberoxyd (gelb oder rot)	Merkurinitrat Salpetersaures Quecksilberoxyd	Merkurichlorid Quecksilberchlorid (Sublimat) (weiß)	Merkurijodid Quecksilberjodid (rot)

Quecksilber und seine Verbindungen in der Heilkunde: Das Quecksilber und seine Verbindungen tragen im allgemeinen ausgeprägten Giftcharakter, sie haben also große Bedeutung für die Toxikologie;

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0030-4 DFG

andererseits aber liefert das Quecksilber auch eine Reihe der wichtigsten Heilmittel für innerlichen wie äußerlichen Gebrauch.

Innerlich wird das feinzerteilte metallische Quecksilber, besonders in England und Amerika in Form der sog. „Blue pills", als Abführmittel verwendet. In ausgedehntem Maße dient das infolge seiner Schwerlöslichkeit wenig giftige *Merkurochlorid*, HgCl (Hydrargyrum chloratum, Kalomel) (Versuch 31) als Laxans und Diuretikum; die Jodide des Quecksilbers, das gelbgrüne *Merkurojodid*, HgJ (Hydrargyrum jodatum) und das brennendrote *Merkurijodid* ,HgJ_2 (Hydrargyrum bijodatum) (Versuch 37) benutzt man als Heilmittel gegen Syphilis. Zu dem gleichen Zweck werden auch verschiedene Salze des Quecksilbers mit organischen Säuren verwendet, besonders das in Wasser unlösliche *Hydrargyrum salicylicum* (ebenso wie Kalomel) in Form von öligen Aufschwemmungen zur intramuskulären Injektion (Depotwirkung).

Äußerlich gebraucht man in Fett feinst zerteiltes *metallisches Quecksilber*, die graue Quecksilbersalbe (Unguentum hydrargyri cinereum) als wichtiges Heilmittel gegen Syphilis; gleichfalls *äußerlich* gegen verschiedene Krankheiten dienen die oben bereits erwähnten beiden Jodide des Quecksilbers, ferner der „*weiße Präcipitat*" (Hydrargyrum praecipitatum album) (siehe Versuch 35) und die Sauerstoffverbindung des Quecksilbers, das Quecksilberoxyd, HgO; letzteres entweder in Form des aus Lösungen *gefällten* (siehe Versuch 36) *gelben* Oxyds (Hydrargyrum oxydatum flavum, via humida paratum) oder des auf *trockenem* Wege dargestellten *roten* Oxyds (Hydrargyrum oxydatum, Hydrargyrum oxydatum rubrum).

Die Quecksilberverbindungen, insonderheit das leichtlösliche *Merkurichlorid*, $HgCl_2$ (Hydrargyrum bichloratum; „Sublimat"), zeigen auch gegenüber *Mikroorganismen* große Giftigkeit und man verwendet daher in der medizinischen Praxis häufig Sublimatlösungen zur Desinfektion der Haut und mancher chirurgischer Gebrauchsgegenstände.

Versuchsmaterial: *Merkuronitrat*, $NO_3\overset{I}{Hg}$. 30

a) *Reaktionen der Merkuroverbindungen.*

*1. Ein wenig der stark verdünnten Lösung von *Merkuronitrat* wird mit etwas *Salzsäure* versetzt. Es fällt ein weißer, in verdünnter Säure unlöslicher Niederschlag von *Merkurochlorid* (Quecksilberchlorür, Kalomel). 31

$$NO_3\overset{I}{Hg} + HCl = \overset{I}{Hg}Cl + NO_3H.$$

2. *Ammoniak* fällt aus der Lösung einen *schwarzen* Niederschlag, der aus einer *Amidverbindung* des Quecksilbers (siehe 35) besteht, gemengt mit *metallischem* Quecksilber, das die dunkle Farbe hervorruft. 32

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0031-9 DFG

Der schwarze Niederschlag diente früher unter dem Namen Mercurius solubilis Hahnemannii als Heilmittel.

32a 3. Natriumhydroxyd fällt schwarzes *Merkurooxyd* (Quecksilberoxydul).

$$2\,NO_3\overset{I}{Hg} + 2\,NaOH = \overset{I}{Hg_2}O + 2\,NO_3Na + H_2O.$$

33 *Überführung des Merkuronitrats in Merkurichlorid.*

Eine Lösung von *Merkuronitrat* wird mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Salzsäure versetzt. Es fällt hierdurch zunächst unlösliches weißes *Merkurochlorid* (31). Dann erhitzt man die Flüssigkeit mit dem Niederschlag und fügt gegebenenfalls zu der heißen Mischung *tropfenweise* allmählich etwas Salpetersäure, *bis der Niederschlag verschwunden* und die Flüssigkeit *klar geworden* ist.

Das *unlösliche Merkurochlorid* ist jetzt durch die oxydierende Wirkung der Salpetersäure in das *leichtlösliche Merkurichlorid* (Sublimat) umgewandelt worden, das Quecksilber ist demnach aus dem *Merkuro*zustand in den *Merkuri*zustand übergegangen.

$$6\,\overset{I}{HgCl} + 2\,NO_3H + 6\,HCl = 6\,\overset{II}{HgCl_2} + 2\,NO + 4\,H_2O.$$

b) *Reaktionen der Merkuriverbindungen.*

34 1. *Salzsäure* bringt, im Gegensatze zu den Merkuroverbindungen, der Löslichkeit des Merkurichlorids wegen, in Lösungen von Merkuriverbindungen, z. B. *Merkurinitrat*, $(NO_3)_2\overset{II}{Hg}$, *keinen* Niederschlag hervor.

35 2. *Ammoniak* fällt aus der Lösung von Merkurichlorid einen *weißen* Niederschlag einer *Amidverbindung*, den sog. „weißen Präzipitat".

$$HgCl_2 + 2\,NH_3 = NH_2\overset{II}{Hg}Cl + NH_4Cl.$$

Dieser Amidniederschlag ist ein Analogon des Chlorammoniums, nur enthält er anstelle zweier H-Atome ein *zweiwertiges* Quecksilberatom in der Molekel.

$$N\begin{cases}H\\H\\H\\H\\Cl\end{cases} \qquad N\begin{cases}H\\H\\Hg^{II}\\Cl\end{cases}$$

Chlorammonium „Weißer Präzipitat"

Anwendung als Arzneimittel zum äußerlichen Gebrauch siehe oben.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0032-5 DFG

3. *Natriumhydroxyd* fällt zuerst einen bräunlichen Niederschlag 36
eines basischen Salzes; bei Zusatz von weiterem Natriumhydroxyd und gelindem Erwärmen entsteht *gelbes Quecksilberoxyd.*

$$HgCl_2 + 2\,NaOH = HgO + 2\,NaCl + H_2O.$$

*4. *Kaliumjodid* erzeugt bei *vorsichtigem tropfenweisen* Zu- 37
satze einen schön *scharlachroten* Niederschlag von *Quecksilberjodid*, HgJ_2.

$$HgCl_2 + 2\,KJ = HgJ_2 + 2\,KCl.$$

Ein Überschuß des Kaliumjodids löst sofort den Niederschlag wieder auf zu einer gelblichen klaren Flüssigkeit. Diese enthält lösliche Verbindungen von Kaliumjodid mit Quecksilberjodid „*komplexer*" Natur (61), z. B. $K_2\,[HgJ_4.]$ Vgl. hierzu *Neßlers Reagens* (151).

c) *Reaktionen des Quecksilbers, welche von beiden Oxydationsstufen gleichmäßig gegeben werden.*

1. *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* fällen schwarzes 38
Quecksilbersulfid.

$$HgCl_2 + H_2S = HgS + 2\,HCl.$$

Bei *ungenügender* Zugabe von H_2S fällt nicht ein schwarzer Niederschlag, sondern ein *weißer* oder *gelber*, der durch mehr H_2S über braun in schwarz übergeht. Diese Zwischenprodukte sind Verbindungen von HgS mit $HgCl_2$ von wechselnder Zusammensetzung, *Quecksilberchlorosulfide*, der gelbe wahrscheinlich $2\,HgS \cdot HgCl_2$. Man verwende daher bei der Reaktion *starkes* Schwefelwasserstoffwasser oder leite, besser noch, H_2S-Gas ein.

Der aus *Merkuro*verbindungen durch H_2S bzw. $(NH_4)_2S$ fallende Niederschlag hat genau das gleiche Aussehen wie der aus *Merkuri*verbindungen, in Wirklichkeit ist es in diesem Falle aber kein reines HgS, sondern ein Gemenge von schwarzem Quecksilbersulfid und metallischem Quecksilber. Ein der Merkurostufe entsprechendes Merkurosulfid, Hg_2S, ist anscheinend nicht existenzfähig.

$$2\,NO_3Hg + H_2S = [HgS + Hg] + 2\,NO_3H.$$

Das reine Merkurisulfid, HgS (aus Merkuriverbindungen), ist in *Salpetersäure nicht löslich. Es unterscheidet sich dadurch von sämtlichen anderen Sulfidniederschlägen der ganzen Gruppe.*

Wohl löst es sich in *Königswasser.*

Man filtriere den Niederschlag ab, wasche aus und mache damit diese beiden Lösungsversuche.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0033-1 DFG

Königswasser.

39 Unter dem Namen „Königswasser" versteht man ein Gemisch von einem Teil konzentrierter Salpetersäure mit zwei bis vier Teilen konzentrierter Salzsäure. Dieses Gemisch dient uns in der Analyse häufig als stärkstes Lösungsmittel, um Metallverbindungen in Lösung zu bringen, oder auch freie Metalle, die, wie Platin und Gold („König der Metalle"), durch andere Säuren nicht angegriffen werden.

Die starke Lösungsfähigkeit des Königswassers erklärt sich daraus, daß beim Lösungsakte, zum Teil auch schon im Königswasser allein, die beiden Säuren so aufeinander wirken, daß *freies Chlor* entsteht. Dieses Halogen aber erweist sich, besonders im Entstehungszustande, gegen zu lösende Metalle oder Metallverbindungen erfahrungsgemäß sehr aktiv.

Einen durch Königswasser vermittelten Lösungsakt können wir daher allgemein in zwei Reaktionsphasen zerlegen

a) $2\,NO_3H + 6\,HCl = 4\,H_2O + 2\,NO + 3\,Cl_2$

b) Bei Metallverbindungen: $3\,HgS + 3\,Cl_2 = 3\,HgCl_2 + 3\,S$
Bei Metallen: $2\,Au + 3\,Cl_2 + 2\,HCl = 2\,AuCl_4H$.

---

40 *2. *Kupferblech*, in eine Quecksilberlösung eingehangen, überzieht sich, so weit es eingetaucht ist, mit einer grauweißen Schicht von metallischem *Quecksilber*. *Bequemer Quecksilbernachweis*.

$$HgCl_2 + Cu = Hg + CuCl_2.$$

41 *3. *Stannochlorid*, $SnCl_2$, erzeugt in jedem Falle einen Niederschlag. In den *Merkuroverbindungen* einen grauen von metallischem Quecksilber.

$$2\,NO_3Hg + SnCl_2 = SnCl_2(NO_3)_2 + 2\,Hg.$$

In den *Merkuriverbindungen* zunächst einen weißen von Kalomel HgCl, der jedoch beim Überschuß von Stannochlorid gleichfalls in den grauen des metallischen Quecksilbers übergeht.

$$HgCl_2 + SnCl_2 = Hg + SnCl_4.$$

42 ## Wismut [Bismutum]. Bi. 208,0.

Vorkommen: Gediegen; *Wismutglanz*, Bi_2S_3; *Wismutocker*, Bi_2O_3.

Allgemein chemisches Verhalten: Das metallische Wismut, rötlich weiß, spröd kristallinisch, von der Dichte 9,78, ist leicht löslich in Salpetersäure. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure lösen es nicht, konzentrierte Schwefelsäure löst nur in der Hitze.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0034-6 DFG

Wismut begegnet uns in der Analyse stets als *dreiwertiges* Element.

$\overset{III}{Bi}(OH)_3$	$\overset{III}{Bi_2}O_3$	$\overset{III}{Bi}\begin{smallmatrix}O\\Cl\end{smallmatrix}$	$(NO_3)_3\overset{III}{Bi}$
Wismuthydroxyd	Wismutoxyd	Wismutoxychlorid (Bismuthylchlorid)	Wismut-nitrat

Wismutverbindungen in der Heilkunde: Die Verbindungen des Wismuts können, wenn auch im allgemeinen harmlos, in größerer Menge doch giftig sein. Das am häufigsten gebrauchte Salz des Wismuts ist das *basische Wismutnitrat*, $Bi(OH)_2NO_3$ (Bismutum subnitricum, früher auch Magisterium Bismuti genannt) (siehe Versuch 43). *Innerlich* wird es bei Magen- und Darmleiden verwendet, *äußerlich* auf Wunden als Adstringens.

Häufig zieht man zur *Wundbehandlung* auch Verbindungen des Wismuts mit *Gallussäure* (Bismutum subgallicum, Dermatol), oder mit *Tribromphenol* (über dieses siehe 237, 241) (Bismutum tribromphenolicum, Xeroform) usw. heran, wo sich dann der Wirkung des Wismuts noch die antiseptische der Benzolabkömmlinge hinzugesellt.

Versuchsmaterial: Kristallisiertes *Wismutnitrat*, $(NO_3)_3Bi + H_2O$.

1. Man bringe einige Kristalle des Salzes in einen trockenen Reagierzylinder und übergieße dieselben mit viel Wasser. Es entsteht ein weißer Niederschlag, *basisches Wismutnitrat*, (s. oben) während ein Teil des Wismuts in Lösung bleibt. 43

$$(NO_3)_3Bi + 2\,H_2O = Bi(OH)_2NO_3 + 2\,NO_3H.$$

Die Bildung unlöslicher basischer Salze beim Verdünnen mit viel Wasser ist für die Wismutsalze charakteristisch; sie vollzieht sich allerdings in dieser Gruppe auch bei einzelnen Quecksilbersalzen, jedoch in viel geringerem Maße.

Beim *Nitrat* des Wismuts wird aber *nicht alles* Wismut ausgefällt, *wohl hingegen beim Chlorid*. Zum Nachweis des Wismuts in kleineren Mengen ist daher der Zusatz eines Chlorids notwendig.

*2. Man bringe einige Kristalle des $(NO_3)_3Bi$ in ein Becherglas, löse dieselben in 10—15 Tropfen gewöhnlicher Salpetersäure und *verdünne stark mit Wasser*. Die Flüssigkeit bleibt klar, da die Fällung durch die Salpetersäure verzögert wird. Dann setze man irgendein Chlorid, etwa einige Tropfen Chlornatrium- oder Chlorammoniumlösung hinzu; sofort wird, eventuell *nach weiterem Verdünnen*, das gesamte Wismut als *Wismutoxychlorid*, Bismutylchlorid, BiOCl, ausfallen. 44

$$BiCl_3 + H_2O = BiOCl + 2\,HCl.$$

Das gefällte Wismutoxychlorid ist ein *basisches* Salz, obgleich es seiner Formel nach kein Hydroxyl enthält. (Über basische Salze

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0035-2 DFG

vgl. 8.) Im ersten Augenblick der Fällung wird wirklich $Bi\begin{smallmatrix}OH\\OH\\Cl\end{smallmatrix}$ entstehen, dies geht aber unter einfacher Wasserabspaltung bald in $Bi\begin{smallmatrix}O\\Cl\end{smallmatrix}$ über.

Den ganzen Vorgang der Zersetzung des neutralen Wismutsalzes durch Wasser in *freie Säure* und *freie Base* bzw. in ein *basisches Salz*, bezeichnet man als *Hydrolyse* des Salzes. Genaueres hierüber 120.

45 3. *Schwefelwasserstoff* sowie *Schwefelammonium* fällen schwarzbraunes *Wismutsulfid*, Bi_2S_3.

46 4. *Natronlauge* sowie *Ammoniak* schlagen weißes, im Überschuß des Fällungsmittels unlösliches *Wismuthydroxyd*, $Bi(OH)_3$, nieder.

47 *5. *Natriumstannit* reduziert Wismutsalze zu Metall. Man *verdünne* einige cc *Stannochlorid*lösung *mit etwa 50 cc Wasser* und setze unter Umrühren so lange Natronlauge hinzu, bis der zuerst entstehende weiße Niederschlag sich wieder gelöst hat. Die Flüssigkeit enthält jetzt Natriumstannit $Sn^{II}\begin{smallmatrix}ONa\\ONa\end{smallmatrix}$ (einen dem Natrium*plumbit* (12) ganz analogen Körper). Man setze ihr *einige Tropfen* der Wismutsalzlösung hinzu; es fällt sofort schwarzes *metallisches Wismut*.

a) $(NO_3)_3Bi + 3\ NaOH = 3\ NO_3Na + Bi(OH)_3$

b) $2\ Bi(OH)_3 + 3\ \overset{II}{Sn}(ONa)_2 = 2\ Bi + 3\ \overset{IV}{Sn}O(ONa)_2 + 3\ H_2O$

Diese sehr empfindliche und elegante Reaktion (vgl. dazu 258) beruht auf der großen Neigung des zweiwertigen Zinns, in seinen Lösungen aus dem zweiwertigen in den vierwertigen Zustand überzugehen. So geht in diesem Falle das Natriumstannit $Sn^{II}\begin{smallmatrix}ONa\\ONa\end{smallmatrix}$ in das Natriumstannat $Sn^{IV}\begin{smallmatrix}O\\ONa\\ONa\end{smallmatrix}$, das zinnsaure Natrium, über. Den dazu notwendigen Sauerstoff entzieht es dem Wismuthydroxyd.

Analog entzog das Stannochlorid, $\overset{II}{Sn}Cl_2$, in Versuch 41 dem Merkurichlorid, $\overset{II}{Hg}Cl_2$, das Chlor, um dabei selbst in, vierwertiges Zinn enthaltendes, Stannichlorid, $\overset{IV}{Sn}Cl_4$, überzugehen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0036-8 DFG

Cadmium. Cd. 112,4.

Vorkommen: Nicht sehr reichlich; Begleiter des Zinks in der *Zinkblende*, ZnS und dem *Galmei*, CO_3Zn; *Greenockit*, CdS.

Allgemein chemisches Verhalten: Das metallische Cadmium, weiß, biegsam, kristallinisch, von der Dichte 8,6, ist leichter löslich in Säuren als die anderen Glieder der Gruppe; schon verdünnte Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure lösen es langsam. Salpetersäure löst es sehr rasch.

Das Cadmium zeigt in seinen Reaktionen manche Ähnlichkeiten mit dem Zink, mit dem es im periodischen System in derselben Familie und Gruppe zusammensteht und womit es meist in der Natur vergesellschaftet vorkommt.

In seinen Salzen tritt es als stets *zweiwertiges* Element auf.

$\overset{II}{Cd}(OH)_2$	$\overset{II}{Cd}O$	$\overset{II}{Cd}Cl_2$	$SO_4\overset{II}{Cd}$
Cadmiumhydroxyd (weiß)	Cadmiumoxyd (braun)	Cadmiumchlorid	Cadmiumsulfat

Versuchsmaterial: *Cadmiumsulfat.*

$$SO_4Cd + 3\,H_2O.$$

Eine Lösung des Salzes versetze man in gesonderten Teilen:

1. mit *Natron- oder Kalilauge.* Es entsteht ein weißer, im Überschuß der Lauge *unlöslicher* (Unterschied von Zink, siehe 115) Niederschlag von *Cadmiumhydroxyd.* 48

$$SO_4Cd + 2\,KOH = SO_4K_2 + Cd(OH)_2.$$

2. mit *Ammoniak.* Es fällt ebenfalls zuerst weißes Cadmiumhydroxyd, das sich dann aber im Überschuß des Ammoniaks wieder *auflöst.* 49

*3. mit *Schwefelwasserstoffwasser* sowie mit Schwefelammonium. Hierdurch wird *gelbes Cadmiumsulfid*, CdS, gefällt. 50

$$SO_4Cd + H_2S = CdS + SO_4H_2.$$

Der gelbe Niederschlag ist in verdünnten Säuren nicht löslich, wohl jedoch in stärkeren Säuren. Aus stark sauren Cadmiumsalzlösungen gelangt daher durch Schwefelwasserstoff gar kein Cadmiumsulfid zur Ausscheidung.

Die *gelbe* Farbe des Sulfids ist für Cadmium charakteristisch, denn neben ihm wird nur noch Arsen durch Schwefelwasserstoff in gleicher Weise gelb gefällt. Die Unterscheidung beider gelber Niederschläge ist leicht. Denn das Cadmiumsulfid ist in Schwefelammonium unlöslich, während das Arsensulfid sich leicht in Schwefelammonium auflöst. (Siehe 66.)

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0037-3 DFG

51 Über den Zustand der Elektrolyte (Salze, Säuren, Basen) in wässerigen Lösungen.

Im vorhergehenden haben wir für die Reaktionen der Glieder der Kupfergruppe einmal als Versuchsmaterial das Sulfat, einmal das Chlorid, einmal das Nitrat des betreffenden Metalls benutzt. Wir durften so verfahren auf Grund folgender fundamentaler Tatsache.

Kombiniert man die einzelnen Basen mit den einzelnen Säuren zu den verschiedensten Arten von Salzen, so findet man, daß hierdurch *nicht etwa gleichzeitig* auch eine entsprechende *Mannigfaltigkeit der Reaktionen* hervorgerufen wird. Für die Reaktionen eines Metalls ist es gleichgültig, ob es sich in Form des Nitrats, Chlorids, Sulfats usw. in Lösung befindet, für die Reaktionen auf eine Säure, beispielsweise Salzsäure, ist es gleichgültig, ob sie in der Lösung als freie Säure oder in Form ihres Natrium-, Baryum-, Zink- usw. Salzes vorliegt. *Die Bestandteile der Salze sind in wässeriger Lösung in ihren Reaktionen voneinander unabhängig.*

Diese Tatsache ist empirisch seit langer Zeit beobachtet und in der Analyse immer benutzt worden. Sie allein hätte schon zu der Auffassung führen können, daß die *Bestandteile der Salze in wässerigen Lösungen tatsächlich voneinander gesondert* beständen. Diesen Schritt hat man jedoch erst getan, als Beobachtungen auf anderem Gebiete, insbesondere dem der elektrischen Leitfähigkeit, dazu drängten. Diese Auffassung ist niedergelegt in der von Arrhenius (1887) aufgestellten Theorie der elektrolytischen Dissoziation.

Theorie der elektrolytischen Dissoziation.

Die für die Chemie, auch für die analytische, sehr wichtig gewordene Arrheniussche Theorie nimmt an, daß alle Elektrolyte — d. h. alle den Strom unter eigener Zersetzung leitende Substanzen — also auch zunächst die Salzmolekeln, in wässeriger Lösung *bereits durch den Lösungsakt*, schon *vor dem Stromdurchgang*, zu einem gewissen, unter Umständen weit überwiegenden Teile *in Teilmolekeln gespalten*, dissoziiert sind.

Nur diese Teilmolekeln besorgen den Durchgang des elektrischen Stromes durch die Salzlösung, die Leitung der Elektrizität; sie führen, da sie zugleich mit der Elektrizität *wandern*, schon lange (seit Faraday) den Namen „*Jonen*". Das mit der positiven Elektrizität zur Kathode wandernde Metalljon heißt allgemein *Kation*, ein mit der negativen Elektrizität zur Anode wanderndes Säurejon heißt allgemein ein *Anion*.

Beiden Arten von Jonen teilt man elektrische Ladungen zu, dem Kation positive, dem Anion negative. Die *Einheit der Elektrizität*, die solcherweise an ein Kation gebunden ist, bezeichnet man mit dem + Zeichen oder einem Punkt ˙, die an ein Anion gebundene mit einem — Zeichen oder einem Strich ′. Die *Anzahl der Elektrizitätseinheiten*, die ein Jon aufnehmen kann, entspricht dem chemischen Wert, der *Valenz* des betreffenden Salzbestandteiles, also der Wertigkeit des Metalls bzw. der Basizität des Säurerestes.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0038-9 DFG

Nach dieser Theorie wären also in einer wässerigen *Salzlösung*, beispielsweise von Natriumchlorid, NaCl, nur wenige Molekeln NaCl vorhanden, in der Hauptsache vielmehr deren Zerfallsprodukte:

das Kation $\overset{+}{Na}$ oder $Na^{\cdot}$ und das Anion $\overset{-}{Cl}$ oder Cl'.

In anderen Salzlösungen spielten sich die analogen Zerfallvorgänge ab, z. B.

$$(NO_3)_2Pb = Pb^{\cdot\cdot} + 2\,NO_3'$$
$$SO_4Cu = Cu^{\cdot\cdot} + SO_4''.$$

Von *Säuren* und *Basen* gilt Analoges wie von den Salzen. Auch sie zerfallen in Kationen und Anionen, aber, im Gegensatz zu der Mannigfaltigkeit bei den Salzen, finden wir bei allen Säuren das gleiche Kation, bei allen Basen das gleiche Anion.

Das *allen Säuren* Gemeinsame und für alle Säuren Charakteristische ist, daß sie in wässeriger Lösung das *positive einwertige Wasserstoffjon*, H', abspalten.

$$HCl = H^{\cdot} + Cl' \qquad SO_4H_2 = SO_4'' + H^{\cdot}H^{\cdot}.$$

Das Charakteristische für *alle Basen* ist das *negative einwertige Hydroxyljon*, OH', das von ihnen in ihre wässerige Lösung gesandt wird.

$$NaOH = Na^{\cdot} + OH' \qquad Ca(OH)_2 = Ca^{\cdot\cdot} + OH'OH'.$$

Eine *Neutralisation* zwischen gelöster Salzsäure und gelöstem Natriumhydroxyd nach der Gleichung

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$

ist also, wie das Schema

$$\overset{+}{H}\,|\,\overset{-}{Cl} + \overset{+}{Na}\,|\,\overset{-}{OH} = \overset{+}{Na}\,|\,\overset{-}{Cl} + H_2O$$

zeigt, nicht eine Salzbildung, sondern allgemein lediglich eine *Wasserbildung*. Denn sie ist nach obiger Theorie eine Vereinigung des Hydroxyljons der Base mit dem Wasserstoffjon der Säure. Die übrigen Jonen, in unserem Falle $\overset{+}{Na}$ und $\overset{-}{Cl}$, bleiben ja, vor und nach der Reaktion, unverändert und voneinander gesondert in der Lösung bestehen.

Wieviel im Einzelfalle von den Molekeln der Elektrolyte in Jonen 53
zerfällt, wieviel als geschlossene Molekeln übrig bleibt, hängt zunächst von der *Verdünnung* der Lösung ab: mit steigender Verdünnung steigt auch der Zerfallsgrad, der „*Grad der elektrolytischen Dissoziation*" für eine und dieselbe Substanz.

Weiter aber hängt der Dissoziationsgrad, die Höhe des Zerfalls in Jonen, der Grad der „*Jonisation*", wie man sich auszudrücken pflegt, von der *Natur des Elektrolyten* ab. Im allgemeinen sind die neutralen Salze der Metalle der Alkalien, der Erdalkalimetalle und auch der meisten Schwermetalle als in *recht hohem Grade*, bei den Alkalisalzen bis zu 90% ansteigend, *dissoziiert* anzusehen.

Sehr große Verschiedenheiten im elektrolytischen Dissoziationsgrad finden wir aber bei *Basen* und *Säuren*.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0039-8 DFG

Manche Säuren oder Basen sind in ihrer wässerigen Lösung fast vollständig in ihre Jonen zerfallen, sie spalten also viel H˙ bzw. OH′ ab. Solche nennen wir starke Säuren bzw. Basen, z. B. NO_3H, HCl, KOH, $NaOH$, $Ba(OH)_2$. *Bei manchen ist aber dieser Zerfall in wässeriger Lösung schwach, wie bei Essigsäure, Phosphorsäure, Schwefligsäure, Ammoniak. Solche nennen wir schwache Säuren bzw. Basen.*

54 Die „Neutralisation", die ja nach dem oben Gesagten nur eine Wasserbildung aus Hydroxyljon und Wasserstoffjon darstellen soll, erstreckt sich aber im Falle einer *schwachen* Säure oder Base nicht etwa nur auf die *wenigen*, in der Lösung der Säure oder Base vorhandenen *Wasserstoff-* bzw. *Hydroxyljonen*.

Zunächst werden allerdings bei solchen wenig dissoziierten Säuren bzw. Basen die vorhandenen *freien* Jonen aufeinander reagieren. In dem Maße, wie diese unter Wasserbildung verschwinden, *spalten sich* aber *aus den bis dahin unzerfallenen Säure- bzw. Basenmolekelen neue Wasserstoff- bzw. Hydroxyljonen ab.* Auch diese verfallen dann der Neutralisation und so setzt sich das Spiel fort, bis schließlich die *Neutralisation völlig sich vollzogen hat*, genau wie bei *starken* Säuren bzw. Basen.

---

55 *Zwischen diesen Jonen* der wässerigen Elektrolytlösungen spielen sich nun die in der Analyse angewendeten Reaktionen in den meisten Fällen ab, und wir können den Satz aussprechen:

Die Reaktionen der analytischen Chemie sind in der Regel Jonenreaktionen. Bezeichnen wir beispielsweise einen chemischen Vorgang kurzweg als Reaktion „auf Kupfer, Blei usw.", so heißt dies, es ist eine Reaktion auf Kupferjon, Bleijon usw.

56 Dieser Sachlage kann man auch äußerlich durch die Schreibweise der Reaktionsgleichungen Ausdruck geben. — Beispielsweise sind bei der nach dem Schema

$$Cu \mid Cl_2 + CO_3 \mid Na_2 = \underbrace{CO_3Cu}_{\text{Niederschlag}} + \underbrace{2\,Na \mid Cl}_{\text{Lösung}}$$

verlaufenden Reaktion, wie die Vertikalstriche links andeuten, zunächst die vier Jonenarten $Cu^{\cdot\cdot}$, Cl', $Na^{\cdot}$ und CO_3'' im System *vorhanden*. Für die Reaktion *in Betracht* kommen jedoch nur die beiden Arten $Cu^{\cdot\cdot}$ und CO_3''. Denn die Arten $Na^{\cdot}$ und Cl' finden sich gemäß der Theorie vor und nach der Reaktion unverändert vor. Sie können auch tatsächlich, in gewissen Grenzen, ohne Schaden für den Verlauf der Reaktion durch andere, $K^{\cdot}$, $Li^{\cdot}$ bzw. NO_3', SO_4'' usw. ersetzt werden.

Sieht man also von diesen für den Vorgang gewissermaßen *nebensächlichen* Jonenarten ab, so läßt er sich durch eine sogenannte

„Jonengleichung"

in folgender Weise ausdrücken:

$$Cu + CO_3'' = CO_3Cu.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0040-9 DFG

Solche Jonengleichungen sind im allgemeinen einfacher und übersichtlicher als die gewöhnlichen vollständigen Reaktionsschemata. Für den Anfänger ist es aber notwendig, in *beide Arten* der Darstellung sich einzuarbeiten; beide sollen daher im folgenden berücksichtigt werden.

Richtung der in einem System mehrerer Jonenarten eintretenden Reaktionen.

Es fragt sich endlich, *wann dann in einem chemischen System, das verschiedene Jonenarten enthält, eine chemische Reaktion eintritt?* 57
Hier unterscheiden wir zwei Fälle.

1. Sind in einem chemischen System Jonenarten vereinigt, aus denen sich ein *gasförmiger* oder *schwerlöslicher* Körper bilden kann, der infolge dieser seiner Eigenschaften aus dem System ausscheidet, so tritt die Reaktion *nach dieser Richtung hin* ein. Als Beispiel diene die eben angeführte Bildung von Kupferkarbonat aus $Cu^{\cdot\cdot}$, Cl', $Na^{\cdot}$ und CO_3'' und die zahlreichen Fällungs- usw. Vorgänge der analytischen Chemie.

2. Finden sich in einem chemischen System Jonenarten vor, aus denen sich ein Körper bilden kann, der *gar nicht dissoziiert* ist oder *weniger als die Körper*, aus denen das *System ursprünglich* zusammengesetzt ist, so erfolgt, auch *ohne daß* eine *Ausscheidung* aus dem System stattfände, die Bildung dieses Körpers. *Es besteht die Tendenz zur Bildung undissoziierter oder weniger dissoziierter Verbindungen.* Ein Beispiel hierfür ist der oben besprochene Neutralisationsvorgang, bei dem aus den Jonenarten OH' und $H^{\cdot}$ die *praktisch gar nicht dissoziierte Molekel* H_2O hervorgeht.

Auf diese zwei Fälle lassen, in Verbindung mit Komplexbildung (58), fast alle in Lösungen eintretende Reaktionen der analytischen Chemie sich zurückführen.

Komplexbildung. 58

Störungen der analytischen Reaktionen durch Zusatzsubstanzen.

Als Korollar zu dem oben unter 55 aufgestellten Satze ergibt sich ohne weiteres:

Sind in einer Lösung eines Körpers Jonen desselben *nicht* vorhanden, so können in der Lösung auch die Reaktionen auf dieses Jon nicht eintreten.

Umgekehrt folgt hieraus:

Treten in der Lösung einer Jonenart, also z. B. eines Salzes, nach dem Zusatz einer anderen Substanz, die Reaktionen auf diese Jonenart nicht mehr ein, so ist nach dem Zusatz die betreffende Jonenart nicht mehr vorhanden, sie ist also durch die zugesetzte Substanz zum Verschwinden gebracht worden.

Derartige „Störungen" der Reaktionen durch eine zugesetzte Substanz finden sich überall in der Analyse.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0041-5 DFG

59 Versuche über den Einfluß der Komplexbildung auf die Reaktionen der Körper.

Man versetze eine Kupfersulfatlösung mit Kaliumcyanidlösung.

Es entsteht zunächst ein Niederschlag, der sich bei weiterem Zusatz von Cyankalium völlig auflöst. Hierbei verschwindet zugleich die blaue Farbe des Kupfers und in der erhaltenen *fast farblosen* Flüssigkeit rufen, wie man sich durch *Versuche überzeuge*, weder NaOH (Versuch 22) bzw. H_2S (Versuch 24) einen Niederschlag, noch Ammoniak (Versuch 23) eine blaue Färbung hervor.

Die Reaktion verläuft so, daß das Kupfer, unter gleichzeitigem Übergang aus dem zweiwertigen in den einwertigen Zustand, zunächst das unlösliche Cuprocyanid, $\overset{I}{CuCN}$, bildet, welches dann mit dem weiter zugesetzten überschüssigen Kaliumcyanid zu dem löslichen *Kaliumcuprocyanid* zusammentritt.

$$2\,SO_4\overset{II}{Cu} + 8\,KCN = \overset{I}{Cu_2}(CN)_6 \cdot K_4 + (CN)_2 + 2\,SO_4K_2.$$

Dieser neuentstandene Körper, das

Kaliumcuprocyanid $\overset{I}{Cu_2}(CN)_6K_4$

läßt sich aus der Reaktionsflüssigkeit in Form gut ausgebildeter *farbloser* Kristalle isolieren. Eine genaue Untersuchung dieser Verbindung auf physikalisch chemischem Wege hat ergeben, daß dieselbe in wässeriger Lösung *zwei Jonenarten* liefert:

als Kation: $4\,K^{\cdot}$, als Anion: $Cu_2(CN)_6''''$

daß sie also angesehen werden kann als das Kaliumsalz einer Cuprocyanwasserstoffsäure, $Cu_2(CN)_6H_4$.

Das Kupferjon hat sich also mit dem Cyanjon zu einem *Komplex mehrerer Elementarjonen* vereinigt und ein solches Jon wird bezeichnet als „*komplexes Jon*". In diesem neuen komplexen Jon ist allerdings das *Element* Kupfer noch erhalten, aber *nicht mehr das Jon* $Cu^{\cdot\cdot}$. Im Gegenteil, das positive Jon, das *Kation* $Cu^{\cdot}$ oder $Cu^{\cdot\cdot}$ der gewöhnlichen Kupferlösungen ist durch die Komplexbildung in den Zustand eines negativen Jons, des vierwertigen *Anions* $Cu_2(CN)_6''''$ übergegangen.

60 Eine derartige Komplexbildung deutet man sehr praktisch in der Formel der Verbindung durch eine eckige Klammer an, also

$$[\overset{I}{Cu_2}(CN)_6] \cdot K_4.$$

Es versteht sich leicht, daß nach einer so eingreifenden Änderung des Zustandes des Metalls, nachdem also in der Lösung jetzt gar kein Kupferjon mehr enthalten ist, auch die Reaktionen auf Kupferjon nicht mehr anschlagen.

Analoge komplexe Cyanverbindungen (vgl. auch 101) entstehen gleichfalls durch Zusatz von Kaliumcyanidlösung zu den Salzlösungen der anderen Metalle Cadmium, Quecksilber und Silber. Die Körper

$$[Cd(CN)_4]K_2 \qquad [Ag(CN)_2]K \qquad [Hg(CN)_4]K_2$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0042-1 DFG

sind bekannt und isoliert. Aber in diesen Fällen sind die komplexen Verbindungen nicht ganz so fest oder so beständig wie beim Kupfer, eine Anzahl von Reaktionen bleibt bei ihnen allerdings aus, aber es ist beispielsweise bei allen doch noch immer genug $Cd^{\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$ in der Komplexsalzlösung, daß die empfindliche Schwefelwasserstoffreaktion auf diese Jonen sich ausbilden kann.

Komplexe Körper, bei denen durch die stattgehabte Komplexbildung die Reaktionen der ursprünglichen Komponenten gar nicht mehr auftreten, pflegt man als „*stark komplex*" zu bezeichnen, solche, bei denen einzelne dieser Reaktionen sich noch beobachten lassen, als „*weniger stark*" bzw. als „*schwach komplex*".

Versuch über die Benutzung der Komplexbildung zur analytischen Trennung zweier Körper.

Die Komplexbildung bzw. die Verschiedenheiten im Komplexitätsgrad sind für die analytische Chemie von größter Wichtigkeit; ihre Benutzung ermöglicht häufig bequeme Trennungen der Elemente voneinander. 61

Eine gemischte Lösung von *Kupfersulfat* und *Cadmiumsulfat* teile man in zwei Teile. Zu dem einen gebe man so lange Kaliumcyanidlösung, KCN, bis die Flüssigkeit klar geworden ist. In beide Lösungen leite man dann Schwefelwasserstoffgas.

Aus der ursprünglichen Lösung fällt ein *schwarzer* Niederschlag, ein Gemisch des schwarzen CuS und des gelben CdS. Aus der mit Kaliumcyanid versetzten Lösung fällt hingegen lediglich das Cadmium als *gelber* Niederschlag, CdS, vollständig aus, das ganze Kupfer hingegen bleibt als komplexes Kaliumcuprocyanid, das von Schwefelwasserstoff nicht angegriffen wird, in Lösung.

Man filtriere das Cadmiumsulfid ab. Man hat so das Cadmium vom Kupfer, das in der abfiltrierten Lösung vorhanden ist, leicht und vollständig getrennt.

Solche Komplexbildungen werden aber nicht bloß durch die Cyangruppe hervorgerufen. Schon bei den früheren Reaktionen haben wir mehrmals deren beobachtet, ohne besonders darauf hinzuweisen. — So fallen aus Kupfer-, Silber-, Cadmiumsalzen durch Natriumhydroxyd, $NaOH$, die *unlöslichen* Hydroxyde $Cu(OH)_2$ usw.; durch das ganz analoge Ammoniumhydroxyd, NH_4OH, entsteht jedoch kein Niederschlag, bzw. das zuerst gefällte Hydroxyd löst sich in dem Überschuß des Ammoniaks (vgl. 23, 27, 49). Es beruht dies auf der Bildung von *komplexen Verbindungen mit Ammoniak*, beim Kupfer z. B. von $[Cu(NH_3)_4] \cdot SO_4$.

Ebenso erklärt sich die Löslichkeit des unlöslichen Bleisulfats in weinsaurem Ammon (17) auf gleiche Weise, durch die Entstehung eines *löslichen Bleiweinsäurekomplexes*, die Löslichkeit des unlöslichen Kupferhydroxyds $Cu(OH)_2$ in alkalischer Weinsäurelösung (22, 257) durch die Entstehung eines löslichen *Kupferweinsäurekomplexes*.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0043-6 DFG

II. Arsengruppe (As, Sb, Sn).

Die Elemente dieser Gruppe sind analytisch dadurch charakterisiert, daß ihre in Wasser unlöslichen Sulfide in Lösungen alkalischer Schwefelmetalle [Ammonsulfid $(NH_4)_2S$, Natriumsulfid, Na_2S, usf.] sich auflösen.

Da die Sulfide der Elemente der *Kupfergruppe* sich in Ammonsulfid *nicht auflösen*, so ermöglicht dieses Verhalten eine *Trennung der Kupfergruppe von der Arsengruppe*. Diese Trennung ist eine der wichtigsten der ganzen Analyse. Näheres über die Vorgänge hierbei am Schlusse des Abschnittes.

Antimon [Stibium]. Sb. 120,2.

Vorkommen: *Grauspießglanz* (*Antimonglanz*) Sb_2S_3; in Sulfiden anderer Metalle; in *Fahlerzen* gleichzeitig mit S und As.

Allgemein chemisches Verhalten: Antimon, in der gewöhnlichen, „*metallischen*" Form den Metallen sehr ähnlich, silberweiß, spröde, kristallinisch, von der Dichte 6,62, wird von Salpetersäure, je nach Menge und Konzentration derselben, in unlösliches weißes Antimontrioxyd oder, bei weiterer Oxydation, in die ebenfalls unlösliche weiße Metantimonsäure verwandelt:

$$2\,Sb + 2\,NO_3H = Sb_2O_3 + 2\,NO + H_2O$$
$$3\,Sb + 5\,NO_3H = 3\,SbO_3H + 5\,NO + H_2O.$$

Salzsäure greift Antimon nicht an, Königswasser löst es zu Antimonpentachlorid, bzw. Antimonsäure.

Antimon fungiert in seinen Verbindungen in zwei Wertigkeitsstufen, als *dreiwertiges* und *fünfwertiges* Element. Die Verbindungen erster Art leiten sich vom Antimontrioxyd bzw. Antimontrichlorid, die der zweiten vom Antimonpentoxyd bzw. Antimonpentachlorid ab. Das Antimontrioxyd ist das Anhydrid einer *sehr schwachen Säure*; gegenüber starken Säuren verhält es sich sogar wie eine Base, es bildet Salze mit denselben.

Auf den Verlauf der gewöhnlichen analytischen Reaktionen ist es ohne Einfluß, in welcher Wertigkeitsstufe das Antimon vorhanden ist.

III	III	III O	V	V	V O_2	V
$SbCl_3$	Sb_2O_3	SbOH	$SbCl_5$	Sb_2O_5	SbOH	Sb_2S_5
Antimontrichlorid, Antimonchlorür	Antimontrioxyd, Antimonoxyd, Antimonigsäureanhydrid	Metantimonige Säure	Antimonpentachlorid	Antimonpentoxyd, Antimonsäureanhydrid	Metantimonsäure	Antimonpentasulfid

---

Antimonverbindungen in der Heilkunde: Antimonverbindungen waren im Mittelalter als Arzneimittel hochgeschätzt; Basilius

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0044-2 DFG

Valentinus schrieb gegen Ende des 15. Jahrhunderts einen eigenen Traktat (Currus triumphalis Antimonii) zu ihrem Preise, und bis zum Ende des 18. Jahrhunderts dauerte das Streben an, immer neue Antimonverbindungen der Medizin zuzuführen. Die heutige Medizin macht aber nur noch einen sehr eingeschränkten Gebrauch vom Antimon.

Verhältnismäßig häufig wird noch das *Antimonylkaliumtartrat*, $C_4H_4O_6 \cdot SbO \cdot K$, der *Brechweinstein* (Tartarus stibiatus) verwendet. *Innerlich* dient er, worauf schon der Name hinweist, in kleinen Dosen als Emetikum; in sehr kleinen, öfters wiederholten Dosen als Expektorans; *äußerlich*, in Fett suspendiert und eingerieben, als hautreizendes, pustelbildendes Mittel. Das rote *Antimonpentasulfid*, den „Goldschwefel", Sb_2S_5 (Stibium sulfuratum aurantiacum) (siehe Versuch 62) benutzt man zuweilen *innerlich* als schleimlösendes Mittel.

Versuchsmaterial: *Antimonylkaliumtartrat* (*Brechweinstein*)

$$C_4H_4O_6{}^{SbO}_{K}.$$

Zu einer Brechweinsteinlösung setze man so lange tropfenweise Salzsäure, bis sich der zuerst entstehende weiße Niederschlag von antimoniger Säure wieder gelöst hat. Die Lösung enthält jetzt Antimontrichlorid, $SbCl_3$.

*1. Man versetze einen Teil der Lösung mit *Schwefelwasserstoff*. Es fällt *rotes Antimontrisulfid*, Sb_2S_3. Dasselbe ist nicht löslich in kohlensaurem Ammon [*Unterschied von Arsentrisulfid* (67)]; wohl löst es sich, wie man sich durch den Versuch überzeuge, leicht in *Schwefelammonium*. 62

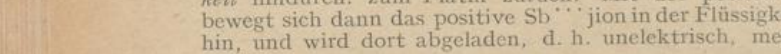
Diese Schwefelammonlösung enthält jetzt das Antimon*pentasulfid* Sb_2S_5 in Form des Sulfosalzes $SbS_4(NH_4)_3$, Ammoniumsulfoantimoniat. Beim Ansäuern der Lösung mit Salzsäure fällt das Pentasulfid wieder als *roter* Niederschlag aus, der von dem zuerst durch den Schwefelwasserstoff gefällten Antimon*trisulfid* äußerlich nicht zu unterscheiden ist.

*2. In einen Teil der Antimonlösung stelle man einen blanken Eisennagel (Drahtstift), dessen oberen Teil man aus der Flüssigkeit herausragen läßt. Das Antimon wird als schwarzes *Pulver* auf dem Eisen niedergeschlagen. 63

$$2\,SbCl_3 + 3\,Fe = 3\,FeCl_2 + 2\,Sb$$
$$2\,Sb^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,Fe = 3\,Fe^{\cdot\cdot} + 2\,Sb.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0045-8 DFG

63a 3. In einen Teil der Antimonlösung bringe man eine Zinkstange und ein Stück Platinblech, so daß beide sich an einem Punkte in der Flüssigkeit berühren. Das Antimon wird auf dem *Platinblech*, soweit dieses eingetaucht ist, metallisch als schwarzer *festhaftender* Überzug abgeschieden.



$$2\,Sb^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,Zn = 3\,Zn^{\cdot\cdot} + 2\,Sb.$$

Der Vorgang ist *chemisch* der *gleiche*, wie in 63: Ausfällen des „edleren" Antimons durch ein „unedleres" Metall. Das letztere ist in 63 Eisen, hier Zink. Aber in 63 wird das Antimon auf dem *„unedleren"* Metall, dem Eisen, niedergeschlagen, hier finden wir es auf dem *„edleren"*, dem Platin. Der Grund ist folgender.

Durch die Anwesenheit des Platins bildet sich zwischen *Zink*, *Platin* und der *Elektrolytlösung* ein galvanisches Element aus. In diesem Element stellt, wie immer, das edlere Metall, das Platin, den *positiven*, das Zink, das unedlere, den *negativen* Pol dar. *An der Berührungsstelle* der beiden *Metalle* tritt der positive Strom vom Platin aus in das Zink ein und fließt vom Zink, *durch die Flüssigkeit* hindurch, zum Platin zurück. Mit der positiven Elektrizität bewegt sich dann das positive $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$ jion in der Flüssigkeit zum Platin hin, und wird dort abgeladen, d. h. unelektrisch, metallisch, abgeschieden.

Die Reaktion (Versuch 63a) ist sehr scharf und charakteristisch für Antimon. Allerdings dürfen keine anderen Metalle als allenfalls Zinn sich noch gleichzeitig in der Lösung befinden. Ist Zinn vorhanden, so wird auch dieses abgeschieden, jedoch nicht *festhaftend*, sondern als *Metallschwamm*, der durch verdünnte Salzsäure leicht vom Antimonniederschlag wegzulösen ist.

Benutzt man bei Gegenwart von Zinn hingegen die Reaktion 63 zum Nachweis des Antimons, so bleibt *sämtliches Zinn* als $SnCl_2$ in *Lösung* und *nur Antimon fällt metallisch aus.*

Arsen. As. 75,0.

Vorkommen: Gediegen als *Scherbenkobalt*; mit Schwefel als *Realgar* As_2S_2 und *Auripigment* (Operment) As_2S_3; mit Metallen als *Kupfernickel* Ni_2As_2, *Speiskobalt* $CoAs_2$, *Arsenikeisen* $FeAs_2$, Fe_2As_3; mit Metallen und Schwefel als *Arsenkies* FeAsS, *Glanzkobalt* AsSCo und in *Fahlerzen* (Metalle verbunden mit S, As, Sb).

Allgemein chemisches Verhalten: Die Verbindungen des Arsens mit Sauerstoff tragen den Charakter von Säuren; das Arsen ist demnach zu den Metalloiden zu rechnen. Im periodischen System findet es sich in der fünften Familie, der Stickstoffamilie, gemeinsam mit Phosphor und Antimon.

Trotz seiner metalloiden Natur ist das Arsen äußerlich metallähnlich, grau, spröde, von der Dichte 5,73; es wird von Salzsäure oder Schwefelsäure nicht wesentlich angegriffen; durch Salpetersäure

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0046-3 DFG

wird es oxydiert und, je nach der Menge und Konzentration der Salpetersäure, in *Arsentrioxyd* oder *Arsensäure* verwandelt.

Ähnlich dem Antimon fungiert das Arsen *dreiwertig* und *fünfwertig*.

$\overset{III}{As}Cl_3$	$\overset{III}{As_2}O_3$	$\overset{III}{As}\begin{matrix}OAg\\OAg\\OAg\end{matrix}$	$\overset{V}{As}J_5$	$\overset{V}{As_2}O_5$	$\overset{V}{As}O_4H_3$	$\overset{V}{As}\begin{matrix}OH\\O\\OH\\OH\end{matrix}$
Arsentrichlorid, Arsenchlorür	Arsenigsäureanhydrid (Arsenik)	Silberarsenit, Arsenigsaures Silber	Arsenpentajodid	Arsensäureanhydrid	Arsensäure, Analogon der Phosphorsäure	

Arsenverbindungen in der Heilkunde: Allen anorganischen Arsenverbindungen kommt große Giftigkeit zu, sie spielen daher in der Toxikologie eine Rolle. Diese Giftigkeit tritt besonders hervor in dem *Arsenigsäureanhydrid*, As_2O_3, und den arsenigsauren Salzen; in der *Arsensäure*, AsO_4H_3 und deren Verbindungen ist sie etwas abgeschwächt.

In der Medizin benutzt man das Arsenigsäureanhydrid, den *Arsenik* (Acidum arsenicosum) oder das Kaliumsalz der *arsenigen Säure*, AsO_2K (in 1 prozentiger Lösung als *Liquor Kalii arsenicosi*, auch als Liquor Fowleri bezeichnet) *innerlich* als Mittel gegen Hautkrankheiten und gegen Malaria, bzw. deren Folgeerscheinungen, gegen Veitstanz u. a. *Äußerlich* dient der Arsenik in Substanz als Protoplasmagift in der **Zahnheilkunde** zum Abtöten der Zahnpulpa.

In neuerer Zeit sind eine Reihe von Verbindungen des Arsens mit organischen Substanzen (Kakodylverbindungen, Atoxyl, Arsacetin, Salvarsan) als Mittel gegen Infektionskrankheiten, besonders Syphilis, in die Medizin eingeführt worden.

Versuchsmaterial: *Arsenigsäureanhydrid* (*Arsenik*) As_2O_3.

Da die arsenige Säure sich nur sehr schwierig und langsam in 64
Wasser löst (wichtige, bei Vergiftungsfällen mit Arsenik vom Gerichtsarzt wohl zu beachtende Eigenschaft, die oft das Auffinden von festen Arsenikteilchen im Magen ermöglicht) (69), so verfahre man zur Herstellung der Lösung folgendermaßen:

In einen Reagierzylinder bringe man eine Messerspitze arsenige Säure, übergieße mit 5 cc Natronlauge und erwärme gelinde, bis vollständige Lösung eingetreten ist.

Diese Lösung von Natriumarsenit verdünne man mit etwa 50 cc Wasser und setze dann tropfenweise starke Salzsäure zu, bis die Flüssigkeit deutlich sauer reagiert.

In der Lösung befindet sich jetzt *freie arsenige Säure*.

*1. Man versetze einen Teil der Lösung mit *Schwefelwasser-* 65
stoff. Es fällt schön gelbes *Arsentrisulfid*, As_2S_3, welches abfiltriert werde.

$$As_2O_3 + 3\,H_2S = As_2S_3 + 3\,H_2O.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0047-9 DFG

Ist nicht *arsenige* Säure in Lösung, sondern *Arsensäure*, so fällt das Arsensulfid erst nach längerem Einleiten des Schwefelwasserstoffs, am raschesten bei gleichzeitigem Erhitzen der zu fällenden Flüssigkeit.

66 2. Das gefällte Schwefelarsen löst sich, wie man sich an Teilchen desselben überzeuge, analog dem Schwefelzinn und -antimon, leicht in Schwefelammonium, in farblosem wie in gelbem. Es entstehen hierbei die leichtlöslichen *Ammoniumsalze der sulfarsenigen Säure* bzw. der *Sulfarsensäure*.

$$As_2S_3 + 3\,(NH_4)_2S = 2\,AsS_3(NH_4)_3$$
$$As_2S_3 + 3\,(NH_4)_2S + 2\,S = 2\,AsS_4(NH_4)_3.$$

67 3. Das Arsentrisulfid löst sich ebenso leicht aber auch in *Ammoniumkarbonatlösung*. (*Wesentlicher Unterschied von Zinn und Antimon.*)

$$As_2S_3 + 3\,CO_3(NH_4)_2 = \underbrace{AsS_3(NH_4)_3}_{\text{lösl. Ammonium-sulfarsenit}} + \underbrace{AsO_3(NH_4)_3}_{\text{lösl. Ammonium-arsenit}} + 3\,CO_2.$$

68 *4. Man erhitze die in (67) erhaltene Lösung des Schwefelarsens in Ammoniumkarbonat nach Zusatz von 5 cc Wasserstoffsuperoxyd mehrere Minuten zum Sieden. Alsdann ist alles Arsen in Form von *Arsensäure* bzw. *Ammoniumarseniat* vorhanden.

Das Wasserstoffsuperoxyd muß rein sein, d. h. es darf für sich mit Magnesiamixtur versetzt, keinen Niederschlag oder Trübung ergeben.

Man versetze diese Ammoniumarseniatlösung zunächst mit Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion. Alsdann erhitze man bis zur Austreibung der gelöst gebliebenen Kohlensäure. Nach dem Erkalten mache man wiederum mit konzentr. Ammoniak alkalisch und füge dann hinzu *klare Magnesiamixtur* (eine am besten vorrätig gehaltene Mischung von Chlormagnesium, Chlorammonium, Ammoniak). Es fällt sofort oder nach einigem Warten ein schwerer weißer kristallinischer Niederschlag von *Ammoniummagnesiumarseniat* (arsensaure Ammoniakmagnesia).

$$AsO_4Na_3 + MgCl_2 + NH_4Cl = \underbrace{AsO_4MgNH_4}_{\text{Ammoniummagnesiumarseniat.}} + 3\,NaCl.$$

$$AsO_4''' + Mg^{\cdot\cdot} + NH_4^{\cdot} = AsO_4MgNH_4.$$

Charakteristische Reaktion auf *Arsensäure*; arsenige Säure gibt *keine* Fällung mit Magnesiamixtur.

Der Niederschlag der arsensauren Ammoniakmagnesia ist analog zusammengesetzt mit dem der phosphorsauren Ammoniakmagnesia (vgl. Versuch 166) und auch isomorph mit demselben.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0048-5 DFG

Filtriert man jedoch den Ammoniummagnesium*arseniat*niederschlag auf einem kleinen Filter ab, wäscht ihn auf diesem mehrmals mit Wasser aus, jedesmal mit wenigen Tropfen, um das freie NH_3 zu entfernen, und betupft alsdann die innere Filterfläche an verschiedenen Stellen mit einem in NO_3Ag-Lösung getauchten Glasstab, so entstehen charakteristische *rotbraune* Flecken von *Silberarseniat*, AsO_4Ag_3. Magnesiumammonium*phosphat*, würde, ebenso behandelt, schwach *gelbliche* Flecken von *Silberorthophosphat*, PO_4Ag_3 liefern (169).

Reduktion des Arsens, Darstellung von Arsenspiegeln.

Die Kombination der bis jetzt angeführten Reaktionen in der beschriebenen Reihenfolge genügt in den meisten Fällen zum sicheren Nachweis des Arsens. In manchen, besonders in gerichtlichen Fällen ist jedoch die Darstellung des *„metallischen" Arsens* in Substanz wünschenswert.

1. Aus arseniger Säure. 69

Man bringe *ein Körnchen Arsenik* in ein unten zugeschmolzenes Glasröhrchen, schiebe über das Körnchen einen längeren Splitter Holzkohle und erhitze zuerst die Holzkohle zum schwachen Glühen; dann, durch passendes Heben des Röhrchens, den Arsenik, so daß derselbe verdampft und der Dampf die glühende Kohlenschicht überstreicht: im kälteren Teil der Röhre lagert sich das metallische Arsen in spiegelnder Form, als *„Arsenspiegel"*, an.

Die Reaktion ist wichtig. Durch dieselbe kann die geringste *in Substanz* vorliegende Menge arseniger Säure, da diese sich vermöge der Schwerlöslichkeit des Arseniks aus Untersuchungsmaterialien Leichenteilen usw.) durch Aussuchen bzw. Abschlämmen öfters aussondern läßt (vgl. 64), mit Leichtigkeit identifiziert werden.

*2. Aus Schwefelarsen (auch aus anderen Verbindungen der arsenigen Säure). 70

Man mische ein wenig gefälltes Schwefelarsen, nachdem dasselbe auf einem Porzellanscherben durch gelindes Erwärmen ganz ausgetrocknet wurde, mit etwa 4—5 Teilen eines Gemisches von trockener Soda und Cyankalium. Diese Mischung werde nochmals *gut ausgetrocknet*, in ein trockenes unten zugeschmolzenes Glasröhrchen gebracht und zuerst *sehr gelinde* erwärmt. Zeigen sich im kälteren Teile des Röhrchens noch Wassertröpfchen, so sind diese mittels Fließpapier wegzunehmen.

Dann erst erhitzt man *stärker* und erhält leicht im kälteren Teile der Röhre einen Spiegel von metallischem Arsen. Durch die Soda und besonders durch das Cyankalium wurde die Reduktion bewirkt.

Die Reaktion ist von großer Empfindlichkeit. Für gerichtliche Fälle kann diese noch dadurch gesteigert werden (bis zu $^1/_{50}$ mg

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0049-3 DFG

Arsen), daß man, um jede Wiederoxydation des reduzierten Arsens zu vermeiden, die Reaktion im Kohlensäurestrome vor sich gehen läßt. Ein besonderer Vorteil der Methode liegt darin, daß die Anwesenheit von kleinen Mengen Antimon *ohne jeden Schaden* ist.

In gerichtlichen Fällen pflegt man Arsenspiegel auch in der Weise herzustellen, daß man aus Sauerstoffverbindungen des Arsens, z. B. Ammoniummagnesiumarseniat (68), durch Eintragen in eine Wasserstoff entwickelnde Mischung (Zink mit Schwefelsäure) den flüchtigen *Arsenwasserstoff*, AsH_3, erzeugt und diesen durch Glühen in Wasserstoff und *metallisches Arsen* zerlegt (Marshscher Apparat; Abbildung in jedem Lehrbuch der Chemie). Auch dies Verfahren ist sehr empfindlich; da sich jedoch Antimon gegen die wasserstoffentwickelnde Mischung ähnlich wie Arsen verhält, so bedarf es hierbei Geschicklichkeit und besonderer Vorsichtsmaßregeln, um unliebsame Verwechslungen auszuschließen.

Zinn [Stannum]. Sn. 119,0.

Vorkommen: Zinnstein (Cassiterit), SnO_2. In Form des Sulfids als Zinnkies, SnS_4Cu_2Fe u. a.

Allgemein chemisches Verhalten: Metallisches Zinn, silberweiß, glänzend, kristallinisch, von der Dichte 7,0—7,3, löst sich in konzentrierter *Salzsäure* zu Stannochlorid, $\overset{II}{Sn}Cl_2$, in *Königswasser* zu Stannichlorid, $\overset{IV}{Sn}Cl_4$; konzentrierte *Salpetersäure* oxydiert es und verwandelt es in ein weißes unlösliches Pulver von Metazinnsäure SnO_3H_2.

Das Zinn bildet zwei Reihen von Verbindungen; in den *Stannoverbindungen* fungiert es als *zweiwertiges*, in den *Stanniverbindungen* als *vierwertiges* Element. In der niederen Stufe sind seine Sauerstoffverbindungen *Basen* und bilden mit Säuren Salze; in der höheren Stufe sind sie hingegen selbst saurer Natur und bilden Salze mit Alkalien.

Im periodischen System gehört das Zinn *nicht* zu Arsen und Antimon, sondern in die vierte Familie, die *Kohlenstoff-Familie*.

$\overset{II}{Sn}Cl_2$	$\overset{II}{Sn}(OH)_2$	$\overset{IV}{Sn}Cl_4$	$\overset{IV}{Sn}O_3H_2$	$\overset{IV}{Sn}O_2$
Stannochlorid, Zinnchlorür	Stannohydroxyd, Zinnhydroxydul	Stannichlorid, Zinntetrachlorid	Metazinnsäure	Zinnsäureanhydrid, Zinnoxyd

Anwendungen in der Heilkunde. Zinnpräparate finden keine medizinische Verwendung. Die **Zahnheilkunde** benutzt *metallisches* Zinn als Bestandteil von Amalgamen (s. S. 66, 67), sowie in Form von Folie, in *mechanischer* Vereinigung mit Goldfolie, als „Zinngold", zu Zahnfüllungen.

Versuchsmaterial: *Metallisches Zinn* Sn.

a) *Stannoverbindungen.* $Sn^{\cdot\cdot}$.

Man löse ein Stückchen Zinn in konz. Salzsäure unter Erwärmen. Die Hälfte der erhaltenen Lösung stelle man vorläufig zurück.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0050-5 DFG

Die so entstandene Lösung von Stannochlorid, Zinnchlorür, $SnCl_2$,

$$Sn + 2\,HCl = SnCl_2 + H_2.$$
$$Sn + 2\,H^{\cdot} = Sn^{\cdot\cdot} + H_2.$$

versetze man

1. mit *Natriumhydroxyd*. Es entsteht ein weißer Niederschlag 71
von Stannohydroxyd, Zinnhydroxydul, $Sn\begin{smallmatrix}OH\\OH\end{smallmatrix}$, der sich im Überschuß des Fällungsmittels klar zu Natriumstannit auflöst (vgl. Versuch 47).

$$SnCl_2 + 4\,NaOH = Sn\begin{smallmatrix}ONa\\ONa\end{smallmatrix} + 2\,NaCl + 2\,H_2O.$$

*2. mit *Schwefelwasserstoff*. Es fällt *dunkelbraunes* Stanno- 72
sulfid, *Zinnsulfür*, SnS, das sich in *gelbem* Schwefelammonium bei längerem gelinden Erwärmen klar auflöst.

$$SnCl_2 + H_2S = \underbrace{SnS}_{\text{brauner Niederschlag.}} + 2\,HCl.$$

Das braune Stannosulfid, SnS, ist in *farblosem* Schwefelammonium, $(NH_4)_2S$, nicht löslich. Die im Laboratorium benutzte *gelbe* Ammonsulfidlösung enthält jedoch Ammoniumpolysulfide, $(NH_4)_2S_x$ und der überschüssige Schwefel dieser Polysulfide verwandelt das Zinnsulfür, SnS, zunächst in das Zinnsulfid SnS_2, welch letzteres sich dann in dem Schwefelammon zu Ammoniumsulfostannat, $SnS_3(NH_4)_2$, aufzulösen vermag (vgl. Versuch 75).

*3. mit *Merkurichlorid*. Es fällt, je nach der Menge des zu- 73
gesetzten Merkurichlorids, entweder ein *weißer* Niederschlag von *Merkuro*chlorid, Kalomel, $\overset{I}{Hg}Cl$,

$$\begin{cases} SnCl_2 + 2\,HgCl_2 = SnCl_4 + 2\,HgCl \\ Sn^{\cdot\cdot} + 2\,Hg^{\cdot\cdot} + 2\,Cl' = Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\,HgCl \end{cases}$$

oder, bei geringem Zusatz von $HgCl_2$, ein *grauer* von metallischem Quecksilber. (Umkehrung von Versuch 41.)

$$\begin{cases} SnCl_2 + HgCl_2 = SnCl_4 + Hg \\ Sn^{\cdot\cdot} + Hg^{\cdot\cdot} = Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + Hg. \end{cases}$$

b) *Stanniverbindungen*. $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$.

Die Stannoverbindungen gehen durch „*Oxydationsmittel*“ 74
leicht in Stanniverbindungen über.

Man erhitze (unter dem Abzuge) die zurückgestellte Hälfte der salzsauren Stannochloridlösung mit etwas festem Kalium-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0051-0 DFG

chlorat, ClO_3K, bis eine herausgenommene kleine Probe der Flüssigkeit durch *Merkurichlorid nicht mehr gefällt* wird. Das aus der freien Chlorsäure sich bildende Chlor hat dann alles Stannochlorid in Stannichlorid übergeführt.

$$a)\ ClO_3H + 5\,HCl = 3\,H_2O + 6\,Cl$$
$$b)\ 6\,Cl + 3\,SnCl_2 = 3\,SnCl_4.$$

Den Überschuß von Chlor entfernt man sodann durch längeres Kochen der Lösung.

75 *Man versetze die so erhaltene Stannichloridlösung mit Schwefelwasserstoff. Es fällt *gelbes* Zinnsulfid, *Stannisulfid*, SnS_2. Man filtriere ab und überzeuge sich von seiner Löslichkeit in Schwefelammonium, auch in farblosem.

$$SnS_2 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2SnS_3.$$

Die Löslichkeit der Sulfide der Arsengruppe (Sb, As, Sn) in Ammonsulfid oder überhaupt in Alkalisulfiden dient zur Trennung dieser Gruppe von den früher behandelten Körpern der Kupfergruppe, deren Sulfide in Ammonsulfid unslöslich sind. Diese Trennung ist eine der wichtigsten der qualitativen Analyse der Metalle.

76 Beispiel einer Trennung von Quecksilber (Kupfergruppe) und Antimon (Arsengruppe).

Man löse je ein bis zwei Dezigramm (nicht mehr) von *Antimonylkaliumtartrat* (Brechweinstein) und *Quecksilberchlorid* in etwa 100 cc Wasser, setze Salzsäure hinzu, bis der zuerst eintretende Niederschlag sich wieder gelöst hat und leite dann in die Flüssigkeit Schwefelwasserstoff ein bis zur *vollständigen Fällung*, d. h. so lange, bis sich der Niederschlag abgesetzt hat und die überstehende Flüssigkeit *klar* bez. *durchsichtig* wird. Der schwarze Niederschlag besteht aus einem Gemenge von *schwarzem Schwefelquecksilber* und *rotem Schwefelantimon*. Den abfiltrierten und gut ausgewaschenen Niederschlag übergießt man in einem Schälchen mit etwa 25 cc Schwefelammonium, erwärmt *gelinde* unter Umrühren einige Minuten lang, filtriert ab und wäscht aus.

Als *Filterrückstand* bleibt das Hg als schwarzes *Schwefelquecksilber*. Man löst dasselbe in wenig Königswasser unter Erwärmen und identifiziert es in der Lösung durch die Reaktionen 40 und 41.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0052-6 DFG

Im schwefelammoniumhaltigen *Filtrat* ist das Sb als *Schwefelantimon* gelöst geblieben. Man übersättigt dieses Filtrat mit Salzsäure und zerstört dadurch das Schwefelammonium bzw. das gebildete Sulfosalz. Dann fällt unter Schwefelwasserstoffentwicklung (Abzug!) das rote *Schwefelantimon*, Sb_2S_5, nieder.

Die *Unlöslichkeit* der Sulfide der Metalle der *Kupfergruppe* in 77
Ammonsulfid erklärt sich daraus, daß die Glieder der Kupfergruppe *echte Metalle*, also *positiven* Charakters sind. Ihre Verbindungen mit Schwefel sind Salze der schwachen zweibasischen Säure H_2S.

$S{=}\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}$ $S{=}Cu$ $S{=}Pb$ $S{=}Hg$ analog dem $S{=}\begin{smallmatrix}Na\\Na\end{smallmatrix}$ $S{=}\begin{smallmatrix}NH_4\\NH_4\end{smallmatrix}$

Bringen wir ein solches Sulfid, etwa Bleisulfid, mit Ammonsulfid zusammen, so tritt *keine* Umsetzung, Lösung u. dgl. ein. Denn ein unlösliches und ein lösliches Salz einer und derselben Säure, des Schwefelwasserstoffs, wirken ebensowenig aufeinander ein, wie — um ein analoges Beispiel von Salzen einer sauerstoffhaltigen Säure zu wählen — etwa eine Lösung von Natriumkarbonat CO_3Na_2 mit gepulvertem Marmor, CO_3Ca, sich umsetzen würde.

Die Auflöslichkeit des *Schwefelantimons* (*Schwefelarsens* und *Schwefelzinns* — denn alles Folgende gilt ganz gleichmäßig auch für diese —) in alkalischen Sulfiden aber ist darin begründet, daß die drei Elemente Antimon, Arsen, Zinn weniger metallischer, als *metalloider*, *negativer*, *säurebildender* Natur sind.

Sie bilden mit Sauerstoff eben nicht Körper basischer Natur, sondern *Säuren*, und dies überträgt sich auch auf ihre Verbindungen mit Schwefel.

Das Schwefelantimon, Sb_2S_5, ist das Ansulfhydrid einer Antimonsulfosäure, SbS_4H_3, von der es durch H_2S-Abspaltung sich ableitet.

$$2\ SbS_4H_3 = Sb_2S_5 + 3\ H_2S.$$

Wie man nun aus einem *Sauerstoffsäure-Anhydrid* und einem *Metalloxyd* durch direkte Vereinigung ein *Salz* gewinnen könnte, z. B.

$$P_2O_5 + 3\ Na_2O = 2\ PO_4Na_3,$$

so liefert auch ein *Sulfosäureanhydrid* in Berührung mit einem *Alkalisulfid*, ganz analog, das entsprechende *Sulfosalz:*

$$Sb_2S_5 + 3\ (NH_4)_2S = 2\ SbS_4(NH_4)_3,$$

das Ammoniumsulfoantimoniat, und dieses ist ein kristallisierbarer, *leichtlöslicher Körper*.

Versetzt man schließlich, wie wir in obigem Versuche getan haben, die *Lösung eines solchen Sulfosäuresalzes* mit einer *stärkeren Säure*, z. B. mit Chlorwasserstoffsäure, so wird zunächst die *schwächere* Sulfosäure in Freiheit gesetzt.

$$SbS_4(NH_4)_3 + 3\ HCl = 3\ NH_4Cl + SbS_4H_3.$$

Sie fällt als unlöslicher Körper aus. Aber sie spaltet gleichzeitig sofort Schwefelwasserstoff ab und der Niederschlag geht dadurch wieder in das ursprünglich zur Auflösung in $(NH_4)_2S$ verwendete Sulfid Sb_2S_5, in das „Ansulfhydrid", über.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0053-2 DFG

$$2\,SbS_4H_3 = 3\,H_2S + Sb_2S_5.$$

Vgl. auch 62 und 66.

III. Eisengruppe (Fe, Al, Cr, Mn, Zn).

Die Eisengruppe ist dadurch analytisch gekennzeichnet, daß *Schwefelwasserstoff* in einer (durch Salzsäure, Salpetersäure usf.) genügend sauer gemachten Lösung ihrer Glieder *keine* mit Ausscheidung eines Metallniederschlags verbundene Veränderung hervorbringt. Wohl aber wird die ganze Eisengruppe quantitativ gefällt durch *Ammoniumsulfid* in *neutraler* (oder schwach ammoniakalischer) Flüssigkeit.

Die chemische Form, worin dieses Fällungsmittel die Glieder der Eisengruppe überführt, ist jedoch nicht für alle die gleiche. Es fallen: *Aluminium* und *Chrom* als *Hydroxyde*, $Al(OH)_3$, und $Cr(OH)_3$; *Eisen*, *Mangan*, *Zink* als *Sulfide*, FeS, MnS, ZnS.

Aluminium. Al. 27,1.

Vorkommen: Außerordentlich verbreitet in der Natur. Als Oxyd: *Korund* (Schmirgel, Rubin, Saphir), Al_2O_3. Als Hydroxyd: *Bauxit* $Al_2O(OH)_4$. Als Fluorid: *Kryolith* AlF_6Na_3. Als Silikat: im *Ton* (*Porzellanerde*, Kaolin), im *Feldspat*, *Glimmer* u. a.

Allgemein chemisches Verhalten: Das Aluminium, ein weißes, körniges, sehr geschmeidiges Leichtmetall von der Dichte 2,58, löst sich sehr leicht in Salzsäure, sowie in Kali- und Natronlauge, und zwar jedesmal unter *Wasserstoffentwicklung*; verdünnte Schwefelsäure löst es in der Wärme gleichfalls, Salpetersäure hingegen selbst beim Erhitzen nur langsam und schwierig.

Aluminium ist stets *dreiwertig*; folgende Körper mögen als Typus seiner Verbindungen dienen:

$Al(OH)_3$	Al_2O_3	$AlCl_3$	$(SO_4)_3Al_2$
Aluminiumhydroxyd	Aluminiumoxyd (Tonerde.)	Aluminiumchlorid	Aluminiumsulfat

Aluminiumverbindungen in der Heilkunde: Die löslichen Salze des Aluminiums wirken adstringierend und antiseptisch, sie werden daher vielfach, meist zu *äußerlichen* Verwendungen und zur Wundbehandlung benutzt. In erster Linie kommt hierfür das *Aluminiumkaliumsulfat*, $SO_4AlK + 12\,H_2O$, der Alaun (Alumen), weiter das *Aluminiumacetat*, die essigsaure Tonerde (in ca. 8 prozentiger Lösung als Liquor Aluminii acetici bezeichnet), in Betracht. Manchmal verwendet man auch Verbindungen des Aluminiums mit anderen organischen Säuren, Weinsäure, Salicylsäure usf.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0054-7 DFG

Versuchsmaterial: *Aluminiumkaliumsulfat (Alaun).*

$$(SO_4)_2\overset{III}{Al}K + 12\,H_2O.$$

1. *Kaliumhydroxyd* und *Natriumhydroxyd* fällen aus Aluminiumsalzlösungen farbloses *gallertartig durchscheinendes Aluminiumhydroxyd*, $Al(OH)_3$. 78

$$(SO_4)_2AlK + 3\,KOH = Al(OH)_3 + 2\,SO_4K_2.$$

Beim weiteren Zusatz des Fällungsmittels löst es sich in dem Überschuß desselben wieder auf.

$$Al(OH)_3 + 3\,KOH = \underbrace{Al(OK)_3}_{\text{gelöst.}} + 3\,H_2O.$$

Die in dieser Lösung befindliche salzartige Verbindung des Aluminiumhydroxyds mit Alkalimetall, $Al(OK)_3$, bezeichnet man als *Kaliumaluminat. Starken Alkalien gegenüber* verhält sich demnach das Aluminiumhydroxyd, das im allgemeinen eine *Base* darstellt, wie eine *Säure*. Das dreiwertige *Kation* $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ der Aluminiumsalze geht also in diesem Falle in das dreiwertige *Anion* $[AlO_3]'''$ über (vgl. 82).

2. Man versetze die erhaltene Lösung von *Alkalialuminat* mit *Chlorammonium*lösung. Das Alkalialuminat wird zersetzt und es fällt, besonders beim Erwärmen, wiederum gallertartiges *Aluminiumhydroxyd* aus. 79

$$Al(ONa)_3 + 3\,NH_4Cl = 3\,NaCl + Al(OH)_3 + 3\,NH_3.$$

3. *Ammoniak* bewirkt den gleichen Niederschlag von *Aluminiumhydroxyd* wie Kali- oder Natronlauge; derselbe löst sich jedoch im Überschuß des Ammoniaks *nicht* oder nur zu einer sehr geringen Menge auf. 80

$$2\,(SO_4)_2AlK + 6\,NH_4OH = 2\,Al(OH)_3 + SO_4K_2 + 3\,SO_4(NH_4)_2.$$
$$Al^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,OH' = Al(OH)_3.$$

Ist Weinsäure oder ein Tartrat vorhanden, so wird dadurch die Fällung des Aluminiumhydroxyds durch Natronlauge und Ammoniak *verhindert*. Grund: Bildung einer komplexen *Aluminiumweinsäure* (vgl. 61). Ähnlich störend wirken Zitronensäure, Zucker und viele andere organische Substanzen.

In Flüssigkeiten, welche *organische Substanzen* enthalten, wie sie oft im physiologischen Laboratorium zur Untersuchung gelangen, gelingt die Fällung bzw. der Nachweis des Aluminiums deshalb erst, wenn die betreffenden organischen Substanzen durch Glühen zerstört sind.

4. *Ammonsulfid* bewirkt den gleichen Niederschlag von $Al(OH)_3$, unter gleichzeitiger Entwicklung von Schwefelwasserstoff. 81

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0055-3 DFG

$$2\,(SO_4)_2AlK + 3\,(NH_4)_2S + 6\,H_2O = 2\,Al(OH)_3 + SO_4K_2 + 3\,SO_4(NH_4)_2 + 3\,H_2S.$$

Die Fällung von Aluminiumhydroxyd erfolgt in diesem Falle deswegen, weil das Reagenz, das Ammonsulfid, in seiner wässerigen Lösung *zum Teil* in Schwefelwasserstoff und *Ammoniumhydroxyd* gespalten ist.

$$(NH_4)_2S + 2\,H_2O = 2\,NH_4OH + H_2S$$

Das abgespaltene NH_4OH bewirkt dann die Fällung des $Al(OH)_3$.

Chrom. Cr. 52,0.

Vorkommen: *Chromit* (*Chromeisenstein*) $Cr_2O_3 \cdot FeO$; *Rotbleierz* CrO_4Pb.

Allgemein chemisches Verhalten: Das *Chrom* ist ein glänzendes, weißes, sprödes, sehr hartes Metall von der Dichte 7,0. Es löst sich in Salzsäure zu *Chromochlorid* $CrCl_2$ und *Chromichlorid* $CrCl_3$, von denen ersteres an der Luft durch Oxydation bald gleichfalls in $CrCl_3$ übergeht. Das Chrom vermag eine sehr verschiedene Wertigkeit anzunehmen; für die Analyse kommen nur in Betracht die gewöhnlichen Chromsalze, die *Chromiverbindungen*, in denen es als *dreiwertiges*, und die Chromsäuresalze, die *Chromate*, in denen es als *sechswertiges* Element fungiert. Die Chromiverbindungen sind grün gefärbt, zuweilen auch violett, die Chromate gelb bis rot. Das den Chromiverbindungen zugrunde liegende *dreiwertige* Chrom bildet mit Hydroxyl eine schwache *Base* $Cr(OH)_3$, das *sechswertige* Chrom hingegen mit Sauerstoff ein *Säureanhydrid* CrO_3, von dem sich die Chromate ableiten. Beide Klassen der Chromverbindungen sind durch Oxydation bzw. Reduktion leicht ineinander überführbar.

Als Typen dieser Körper mögen dienen:

Chromiverbindungen:			Chromate:	
$Cr(OH)_3$ Chromhydroxyd	Cr_2O_3 Chromoxyd	$CrCl_3$ Chromchlorid	CrO_4K_2 Kaliumchromat	$Cr_2O_7K_2$ Kaliumdichromat, saures chromsaures Kalium
blaugrün	grün	gelöst: grün wasserfrei: rötlich	gelb	rot

Chromverbindungen in der Heilkunde: Von den Verbindungen des Chroms wird fast nur das *Chromsäureanhydrid*, CrO_3, dunkelrot gefärbte hygroskopische Kristalle (meist als „Chromsäure" bezeichnet, Acidum chromicum), in der Medizin *äußerlich* als tiefgehendes Ätzmittel benutzt, in Substanz wie in konzentrierter Lösung; in der **Zahnheilkunde** in verdünnter Lösung zuweilen auch als Styptikum bei heftigen Blutungen.

Im allgemeinen ähnlich, aber viel milder, wirkt das *Kaliumdichromat*, das rote chromsaure Kalium, $Cr_2O_7K_2$ (Kalium dichromicum).

Reaktionen der Chromisalze. Chromjon $Cr^{\cdots}$

Versuchsmaterial: *Chromalaun*, $(SO_4)_2CrK + 12\,H_2O$.

Aus einer Lösung, etwa 1:50, fällt

1. *Natriumhydroxyd* und *Kaliumhydroxyd* grünes *Chromhydroxyd*, $Cr(OH)_3$. 82

a) $2\,(SO_4)_2CrK + 6\,NaOH = SO_4K_2 + 3\,SO_4Na_2 + 2\,Cr(OH)_3$.

Bei weiterem Zusatz des Fällungsmittels löst das $Cr(OH)_3$ sich zu einer klaren grünen, bei gewöhnlicher Temperatur beständigen Flüssigkeit *auf*.

β) $Cr(OH)_3 + 3\,NaOH = \underbrace{Cr(ONa)_3}_{\text{löslich}} + 3\,H_2O$.

$Cr(OH)_3 + 3\,OH' = CrO_3''' + 3\,H_2O$.

Beim Kochen der verdünnten Lösung fällt hingegen der größte Teil, unter Umständen alles $Cr(OH)_3$ wieder aus.

Die lösliche Verbindung $Cr(ONa)_3$, das *Natriumchromit*, ist das Analogon zum *Natriumaluminat* $Al(ONa)_3$ (78); Chromhydroxyd verhält sich also, genau wie Aluminiumhydroxyd, starken Basen gegenüber wie eine *Säure;* es bildet salzartige lösliche Verbindungen, die sog. *Chromite*.

2. *Ammoniak* als Fällungsmittel erzeugt den gleichen Niederschlag $Cr(OH)_3$. Dieses wird jedoch von etwaigem Überschuß des Ammons *nicht* oder nur spurenweise gelöst. 83

$$2\,(SO_4)_2CrK + 6\,NH_3 + 6\,H_2O = 2\,Cr(OH)_3 + SO_4K_2 + 3\,SO_4(NH_4)_2.$$

$$Cr^{\cdots} + 3\,OH' = Cr(OH)_3.$$

3. *Ammonsulfid* gibt, aus dem in 81 angeführten Grunde, ebenfalls den grünen Niederschlag von *Chromhydroxyd*, unlöslich im Überschuß des Fällungsmittels. 84

Überführung von Chromiverbindungen in Chromate. Oxydation von Chromiverbindungen.

a) *auf trockenem Wege.* 85

Man fälle zunächst aus Chromalaunlösung mittels Ammoniak eine *etwas größere* Menge von *Chromhydroxyd*, filtriere den Niederschlag ab und wasche aus. Man nehme denselben vom Filter, trockne ihn auf einem Porzellantiegeldeckel durch vorsichtiges Hin- und Herbewegen der Bunsenflamme unter dem Deckel und mische alsdann den trockenen Rückstand mit dem 4—5fachen eines Gemenges von 3 Teilen trockener Soda und 1 Teil gepulverten Salpeters oder noch besser 2 Teilen trockener Soda und eines Teiles (für sich gesondert gepulverten) Kaliumchlorats.

Das Gemisch wird in einem Porzellantiegel bei gelinder Glühhitze geschmolzen, bis die Schmelze eine gelbe Farbe angenommen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0057-4 DFG

hat. Alsdann ist die Überführung des Chromhydroxyds in Chromat, in diesem Falle Natriumchromat, vollendet.

$$2\,Cr(OH)_3 + 3\,NO_3K + 2\,CO_3Na_2 = 2\,CrO_4Na_2 + 3\,NO_2K + 2\,CO_2 + 3\,H_2O.$$

Nach dem Abkühlen des die Chromatschmelze enthaltenden Porzellantiegels taucht man diesen mit der Schmelze in einem Becherglase mit ca. 50 cc Wasser völlig unter und erhitzt das Ganze, bis sich die Schmelze klar gelöst hat. Die gelbe Lösung der Schmelze versetze man mit Essigsäure, bis das Aufbrausen beendigt und die gelbe Farbe in eine rotgelbe übergegangen ist. In der Flüssigkeit befindet sich jetzt das Natriumsalz der Dichromsäure, $Cr_2O_7Na_2$, gekennzeichnet durch die rotgelbe Farbe.

$$2\,CrO_4'' + 2\,H^{\cdot} = Cr_2O_7'' + H_2O.$$

Die analytischen Reaktionen der Salze dieser Dichromsäure sind übrigens dieselben wie die der Salze der gewöhnlichen Chromsäure.

Die so erhaltene Lösung teile man zum Nachweis des entstandenen Chromats in zwei Teile.

Reaktionen der Chromsäure. CrO_4'' Jon.

86 *Zu dem ersten Teile setze man *Bleiacetat*. Es fällt gelbes *Bleichromat*, unlöslich in Essigsäure und auch in verdünnter Salpetersäure. (Vgl. 18.)

$$CrO_4Na_2 + (C_2H_3O_2)_2Pb = CrO_4Pb + 2\,C_2H_3O_2Na.$$
$$CrO_4'' + Pb^{\cdot\cdot} = CrO_4Pb.$$

87 *Zu dem zweiten setze man *Baryumchlorid*. Es fällt gelbes *Baryumchromat*. (Vgl. 130.)

$$CrO_4Na_2 + BaCl_2 = CrO_4Ba + 2\,NaCl.$$
$$CrO_4'' + Ba^{\cdot\cdot} = CrO_4Ba.$$

b) *auf nassem Wege.*

8 *Man versetze ein wenig Chromhydroxyd oder auch ein gelöstes Chromisalz mit überschüssiger Natronlauge und füge etwas Bleisuperoxyd, PbO_2, hinzu. Nach kurzem Kochen des Gemenges ist das in der alkalischen Flüssigkeit zunächst enthaltene *Chromit* (82) in *Chromat* übergegangen.

$$\alpha)\ 2\,Cr(OH)_3 + 3PbO_2 + 10NaOH = 2CrO_4Na_2 + 3Pb(ONa)_2 + 8H_2O.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0058-0 DFG

Man verdünnt etwas, filtriert ab und erhält aus dem *gelben* Filtrat nach *Übersättigen mit Essigsäure* einen gelben Niederschlag von *Bleichromat*, als Beweis der Anwesenheit des Chroms.

$$\beta) \quad 2\,CrO_4Na_2 + 3\,Pb(ONa)_2 + 12\,C_2H_3O_2 \cdot H = 2\,CrO_4Pb + (C_2H_3O_2)_2Pb + 10\,C_2H_3O_2Na + 6\,H_2O.$$

Scharfe und bequeme Reaktion; sie ist weniger zur *Trennung* des Chroms von andern Körpern geeignet, als zur *raschen Prüfung*, ob in einer Substanz Chrom überhaupt *vorhanden* ist.

Überführung von Chromaten in Chromiverbindungen. Reduktion der Chromsäure.

Man löse einige Decigramme *rotes* chromsaures Kalium, 89
Kaliumdichromat, $Cr_2O_7K_2$, in etwa 50 cc Wasser und versetze mit einer Lösung von *schwefliger Säure*, SO_2, bis unter schwachem Erwärmen die Flüssigkeit rein grün geworden ist. Die Chromsäure ist jetzt zu Chromisalz *reduziert*, während durch den Sauerstoff der Chromsäure die schweflige Säure zu Schwefelsäure *oxydiert* wurde.

$$Cr_2O_7K_2 + 4\,SO_2 = (SO_4)_3Cr_2 + SO_3K_2.$$

Setzt man zu der grünen Lösung Ammoniak im Überschuß, so fällt jetzt aus derselben Chromhydroxyd, $Cr(OH)_3$, aus (Versuch 83).

Ebenso wie mit schwefliger Säure läßt sich die Chromsäure 90
auch mit *Schwefelwasserstoff*, unter gleichzeitiger Abscheidung von *Schwefel*, zu Chromisalz reduzieren.

$$Cr_2O_7Na_2 + 3\,H_2S + 8\,HCl = 2\,CrCl_3 + 2\,NaCl + 7\,H_2O + 3S$$
$$Cr_2O_7'' + 14\,H^{\cdot} + 3\,S'' = 2\,Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 7\,H_2O + 3\,S.$$

Eisen [Ferrum]. Fe. 55,8.

Vorkommen. Als Oxyd: *Roteisenstein* (*Eisenglanz*) Fe_2O_3; *Magnetit* (*Magneteisenstein*) Fe_3O_4. Als Hydroxyd: *Brauneisenstein*, *Raseneisenstein*. Als Karbonat: *Spateisenstein* CO_3Fe. Als Sulfid: *Pyrit* (*Schwefelkies*, *Eisenkies*) FeS_2.

Allgemein chemisches Verhalten: Metallisches Eisen, im reinsten Zustande ein weißes, sehr dehnbares Metall der Dichte 7,9, löst sich in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung leicht, und zwar zur *Ferro*verbindung auf. Das Eisen bildet nämlich vornehmlich zwei verschiedene Arten von Verbindungen. In den Verbindungen *niederer* Oxydationsstufe, den Eisenoxydul- oder *Ferro*verbindungen erscheint das Eisen als *zweiwertiges*, in den Körpern *höherer* Oxydationsstufe, den Eisenoxyd- oder *Ferri*verbin-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0059-9 DFG

dungen hingegen als *dreiwertiges* Element. Beide Gruppen von Körpern lassen sich durch Oxydation bzw. Reduktion *sehr leicht* ineinander überführen. So genügt zur wenigstens teilweisen Oxydation der Ferroverbindungen bereits die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft, zur Reduktion der Ferriverbindungen das Sonnenlicht.

II Ferroverbindungen, Fe.			III Ferriverbindungen, Fe.		
$Fe(OH)_2$ Ferrohydroxyd, Eisenhydroxydul	SO_4Fe Ferrosulfat, (Eisenvitriol)	$FeCl_2$ Ferrochlorid, Eisenchlorür	$Fe(OH)_3$ Ferrihydroxyd, Eisenhydroxyd	Fe_2O_3 Eisenoxyd	$FeCl_3$ Ferrichlorid, Eisenchlorid

Eisenverbindungen in der Heilkunde: Salze des Eisens mit den verschiedensten Säuren anorganischer und organischer Natur dienen *innerlich* gegen die weitverbreitete Chlorose und die verschiedenen Arten der Anämie. Zu gleichem Zwecke wird Eisen „in organischer Bindung", z. B. in Kombination mit Eiweißstoffen usw., in fast unzähligen Präparaten empfohlen.

Äußerlich dienen Lösungen von *Ferrichlorid* (95), $FeCl_3$ (Liquor Ferri sesquichlorati) als blutstillendes Mittel.

Das unreine *Ferrosulfat*, $SO_4Fe + 7\,H_2O$, der rohe „*Eisenvitriol*" (Ferrum sulfuricum crudum), blaugrüne, leicht lösliche Kristalle darstellend, wird seiner Billigkeit wegen oft als Desinfektionsmittel benutzt. Hierbei wirkt der Eisenvitriol schwach antiseptisch, in der Hauptsache aber nimmt er durch chemische Umsetzungen den üblen Geruch von Schwefelwasserstoff usw. weg.

Versuchsmaterial: *Metallisches Eisen, Eisenfeile, Fe.*

91 Man erhitze in einem Kochkölbchen eine starke Messerspitze Eisenfeile mit verdünnter Salzsäure. Es entwickelt sich Wasserstoff.

$$Fe + 2\,HCl = FeCl_2 + H_2.$$
$$Fe + 2\,H^{\cdot} = Fe^{\cdot\cdot} + H_2.$$

Durch beigemengte, aus dem Kohlenstoffgehalt des Eisens herrührende Kohlenwasserstoffe, sowie durch aus Verunreinigungen des Eisens gebildete Schwefel-, Phosphor-, Silizium-Wasserstoffverbindungen zeigt das Gas einen charakteristischen üblen Geruch.

Man erhitze so lange, bis die Gasentwicklung aufgehört hat; es muß alsdann noch etwas ungelöstes Eisen vorhanden sein, andernfalls wäre noch Eisen hinzuzusetzen. Die Flüssigkeit wird von dem ungelösten Eisen abfiltriert und die klare, blaßgrünliche, jetzt lediglich *Ferro*chlorid, Eisen*chlorür*, enthaltende Lösung in zwei Teile geteilt. Der eine dient zur Anstellung der Reaktionen auf Ferroverbindungen, der andere zur späteren Überführung in Ferrisalzlösungen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0060-0 DFG

Reaktionen auf Eisen.

a) auf Ferroverbindungen. $Fe^{\cdot\cdot}$

1. Man versetze ein wenig der Lösung mit *Natriumhydroxyd*, 92
eine andere Probe derselben mit *Ammoniak*. In jedem Falle erscheint ein grünlichweißer Niederschlag von *Ferrohydroxyd, Eisenhydroxydul*, $Fe(OH)_2$, der jedoch an der Luft rasch seine Farbe ändert, nachdunkelt und schließlich in rotbraunes Eisenhydroxyd, $Fe(OH)_3$, übergeht.

$$SO_4Fe + 2\,NaOH = SO_4Na_2 + Fe(OH)_2$$
$$Fe^{\cdot\cdot} + 2\,OH' = Fe(OH)_2.$$

2. Man versetze eine Probe mit *Schwefelammonium*. Es fällt 93
schwarzes *Ferrosulfid*, FeS, Eisensulfür, das sich in Salzsäure leicht zu einer farblosen Flüssigkeit auflöst.

$$SO_4Fe + (NH_4)_2S = FeS + SO_4(NH_4)_2$$
$$Fe^{\cdot\cdot} + S'' = FeS.$$

*3. *Ferricyankalium* (*rotes Blutlaugensalz*), $[\overset{III}{Fe}(CN)_6]K_3$, erzeugt, 94
noch in sehr stark verdünnten Lösungen, einen *tiefblauen* Niederschlag von *Ferroferricyanid* (Turnbull's Blau).

$$3\,\overset{II}{SO_4Fe} + 2\,[\overset{III}{Fe}(CN)_6]K_3 = [\overset{III}{Fe}(CN)_6]_2\overset{II}{Fe}_3 + 3\,SO_4K_2.$$

Überführung in Ferrisalz. (*Oxydation des Ferrosalzes.*) 95

Den zurückgestellten Teil der Ferrochloridlösung versetze man mit einigen cc konzentrierter Salzsäure und einigen cc *konzentrierter* Salpetersäure oder statt letzterer mit einer starken Messerspitze festen Kaliumchlorats, ClO_3K, (siehe 74) und erhitze. Die blaßgrüne Farbe der Flüssigkeit geht dabei in eine *rotgelbe* über, die charakteristische Farbe des Ferrichlorids, $FeCl_3$, und gleichzeitig entweicht bei Verwendung von Salpetersäure Stickstoffoxyd bzw. NO_2.

$$3\,\overset{II}{FeCl_2} + NO_3H + 3\,HCl = 3\,\overset{III}{FeCl_3} + NO + 2\,H_2O.$$

Oxydations- und Reduktionsvorgänge. 96

Die eben vollzogene Überführung des Ferrochlorids, $\overset{II}{FeCl_2}$, in Ferrichlorid, $\overset{III}{FeCl_3}$, kann, da das Wirksame auch in der Mischung

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0061-6 DFG

von Salzsäure und Salpetersäure *freies Chlor* ist (vgl. 39), durch das Schema

$$2\,\overset{II}{FeCl_2} + Cl_2 = 2\,\overset{III}{FeCl_3} \qquad (1)$$

dargestellt werden, wie denn diese Überführung auch durch Einleiten von freiem Chlor in eine Ferrochloridlösung bewirkt werden kann.

Eine solche Überführung eines Metalls aus der *niederen* Wertigkeitsstufe in die *höhere* nennen wir eine *Oxydation*. Dieser Ausdruck ist im vorliegenden Falle eigentlich nicht zutreffend, denn Sauerstoff hat, wie die Gleichung (1) zeigt, bei dem Vorgang nicht mitgewirkt.

Die übliche Bezeichnung solcher Vorgänge als *Oxydationsvorgänge* entspringt der Überlegung, daß beispielsweise das *niedere* Chlorid, in unserem Falle $\overset{II}{FeCl_2}$, dem Ferrohydroxyd $\overset{II}{Fe}(OH)_2$ bzw. dem Oxydul $\overset{II}{FeO}$ entspricht, das höhere Chlorid, $\overset{III}{FeCl_3}$, dem Ferrihydroxyd $\overset{III}{Fe}(OH)_3$ bzw. dem Oxyd Fe_2O_3, Körpern, die sich allerdings im Sauerstoffgehalt voneinander unterscheiden. — Weiter aber zeigt die Erfahrung, daß der gleiche Übergang aus einer niederen Chloridationsstufe in eine höhere auch wirklich *durch Vermittlung des Sauerstoffs* erfolgen kann. Denn läßt man salzsaure Ferrochloridlösung längere Zeit an der Luft stehen, so ist sie auch ohne Zufuhr von freiem Chlor durch den Sauerstoff der Luft allmählich in Ferrichloridlösung übergegangen.

Man kann diesen Vorgang in folgenden zwei, nebeneinander verlaufenden Phasen sich abspielend denken:

$$\alpha)\ 2\,\overset{II}{FeCl_2} + O = O\left\langle\begin{matrix}\overset{III}{FeCl_2}\\ \overset{III}{FeCl_2}\end{matrix}\right. \qquad \beta)\ O\left\langle\begin{matrix}\overset{III}{FeCl_2}\\ \overset{III}{FeCl_2}\end{matrix}\right. + 2\,HCl = 2\,\overset{III}{FeCl_3} + H_2O.$$

Analog läßt sich von dem der Oxydation entgegengesetzten Vorgang, den man in der Chemie als *Reduktionsvorgang* bezeichnet, sagen, daß die Reduktion häufig mit einer *Entziehung von Sauerstoff* verbunden ist, aber nicht in allen Fällen. So heißt beispielsweise die Überführung von Ferrichlorid in Ferrochlorid durch „nascierenden" Wasserstoff (Zink und Säure)

$$2\,\overset{III}{FeCl_3} + H_2 = 2\,\overset{II}{FeCl_2} + 2\,HCl \qquad (2)$$

gleichfalls eine „Reduktion", obgleich kein Sauerstoff hierbei entzogen wird.

Wir können also allgemein sagen: es bedeutet

Oxydation: manchmal Sauerstoffzufuhr, immer jedoch Übergang in eine höhere Wertigkeitsstufe;
Reduktion: manchmal Sauerstoffverlust, immer jedoch Übergang in eine niedere Wertigkeitsstufe.

Vom Standpunkte der Jonenlehre würde man, da die Wertigkeitszahl der Zahl der Jonenladungen entspricht (vgl. 52), dies folgendermaßen ausdrücken:

Oxydation eines Jons ist Vermehrung oder Aufnahme positiver Ladungen;
Reduktion eines Jons ist Verminderung oder Abgabe positiver Ladungen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0062-2 DFG

Die in obigen Gleichungen (1) und (2) behandelten Oxydations- und Reduktionsvorgänge zwischen $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ wären in Jonengleichungen folgendermaßen zu formulieren:

$$2\,Fe^{\cdot\cdot} + \overset{(\cdot\cdot\prime\prime)}{Cl_2} = 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,Cl' \qquad (1)$$
$$2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H_2 = 2\,Fe^{\cdot\cdot} + 2\,H^{\cdot}$$

Das Eisenjon hat im ersten Falle, bei seiner *Oxydation*, eine positive Ladung *aufgenommen*, im zweiten Falle, bei seiner *Reduktion*, eine positive Ladung *abgegeben*.

b) auf Ferriverbindungen. $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$

Man verwende Anteile der in (95) dargestellten Ferrichloridlösung.

1. Man versetze je einen Teil mit *Natronlauge* bzw. *Ammoniak* im Überschuß. Es fällt in beiden Fällen rotbraunes flockiges *Ferrihydroxyd*, $Fe(OH)_3$. 97

$$FeCl_3 + 3\,NaOH = Fe(OH)_3 + 3\,NaCl.$$
$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,OH' = Fe(OH)_3.$$

Die Fällung tritt nicht ein, wenn die Lösung *Weinsäure*, Zitronensäure und andere organische Stoffe enthält. Über den Grund siehe bei Aluminium (80).

2. *Schwefelwasserstoff* fällt nicht, aber die gelbe oder braune Lösung des Ferrisalzes wird *entfärbt* unter Bildung von Ferrosalz und Abscheidung von Schwefel. *Schwefelwasserstoff ist ein Reduktionsmittel*, vgl. bei Chromsäure (90). 98

$$2\,\overset{III}{FeCl_3} + H_2S = 2\,\overset{II}{FeCl_2} + 2\,HCl + S.$$
$$2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H_2S = 2\,Fe^{\cdot\cdot} + S + 2\,H^{\cdot}$$

3. *Schwefelammonium* fällt, gerade wie in Versuch 93, schwarzes Ferrosulfid, FeS, jedoch im Gemenge mit Schwefel, der dem gleichzeitigen Reduktionsvorgang (98) entstammt. 99

$$2\,FeCl_3 + 3\,(NH_4)_2S = 6\,NH_4Cl + 2\,FeS + S$$
$$2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,S'' = 2\,Fe\,S + S.$$

*4. *Ferrocyankalium* (*gelbes Blutlaugensalz*) fällt *Berlinerblau*, $Fe_7(CN)_{18}$, einen dunkelblauen, in verdünnten Säuren ganz unlöslichen Körper. 100

$$4\,\overset{III}{FeCl_3} + 3\,\overset{II}{[Fe(CN)_6]K_4} = \overset{II}{[Fe(CN)_6]_3}\overset{III}{Fe_4} + 12\,KCl.$$

5. *Ferricyankalium* (*rotes Blutlaugensalz*) fällt nicht, sondern bringt nur eine braune *Färbung* von *löslichem Ferri-ferricyanid* hervor. 101

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0063-7 DFG

Ferrocyankalium, $[(CN)_6\overset{II}{Fe}]K_4$, und Ferricyankalium, $[(CN)_6\overset{III}{Fe}]K_3$, sind Kaliumsalze eigentümlicher *komplexer Säuren*, der Ferrocyanwasserstoffsäure, $[\overset{II}{Fe}(CN)_6]H_4$, und der Ferricyanwasserstoffsäure, $[\overset{III}{Fe}(CN)_6]H_3$. Das in dem Komplex $[Fe(CN)_6]$ enthaltene Eisen ist (vgl. 58, 59, 60) darin gewissermaßen maskiert; es kann, da es in der Lösung der Verbindung nicht mehr als gewöhnliches Eisenjon vorhanden ist, auch durch die gewöhnlichen Reagentien auf Eisen ohne weiteres nicht nachgewiesen werden. *Man überzeuge sich hiervon, indem man eine Lösung von Blutlaugensalz mit Schwefelammonium* (93) *versetzt. Es tritt keine Fällung von schwarzem FeS ein.* Erst nachdem, etwa durch Glühen oder längeres Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure, das Cyan entfernt und somit der Komplex $[Fe(CN)_6]$ zerfallen ist, gelingt der Nachweis, daß Eisen in den beiden Blutlaugensalzen vorhanden ist.

Der weitgehende Einfluß der Komplexbildung zeigt sich auch in anderer, *physiologischer* Beziehung. Cyanjon, CN', in Form des Cyanwasserstoffs (Blausäure) und der Cyanide ist äußerst giftig. Tritt die giftige Gruppe CN aber in den Komplex $[Fe(CN)_6]$ ein, so schwindet diese physiologische Eigentümlichkeit: *gelbes wie rotes Blutlaugensalz sind ungiftig.*

102 *6. Einen Teil der Lösung versetze man mit *Kaliumsulfocyanat* (*Schwefelcyankalium, Rhodankalium*), CNSK. Es entsteht eine dunkelblutrote Färbung von Eisenrhodanid, Ferrisulfocyanat $(CNS)_3\overset{III}{Fe}$.

$$FeCl_3 + 3\,CNSK = 3\,KCl + (CNS)_3Fe$$
$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,CNS' = (CNS)_3Fe.$$

Die beiden Reaktionen 100 und 102, die Bildung von *Berlinerblau* und rotem *Eisenrhodanid*, sind die schärfsten auf Eisen, die wir besitzen. Es darf jedoch nie außer acht gelassen werden, daß sie nur dann eintreten, wenn das Eisen im *Oxydzustande*, als $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, vorhanden ist. Man hat also bei der Ausführung dieser Prüfungen auf Eisen jedesmal durch vorherige oxydierende Behandlung der Probeflüssigkeit (Kochen mit Salpetersäure oder auch mit Wasserstoffsuperoxyd) dafür Sorge zu tragen, daß dieser Bedingung genügt ist.

103 Massenwirkung und chemisches Gleichgewicht.

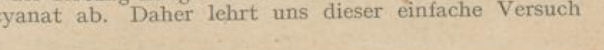
Man wiederhole den Versuch 102 in folgender Weise. Man verdünne 2—3 Tropfen der Ferrichloridlösung mit etwa 50 cc Wasser und setze dazu etwa 10 Tropfen Kaliumsulfocyanatlösung. Die entstandene rote Flüssigkeit, die gegebenenfalls noch so weit zu verdünnen ist, daß sie hellrot erscheint, verteile man in zwei Reagierzylinder zu gleichen Teilen. Der eine Teil bleibt zum Vergleiche unverändert stehen, zu dem anderen setze man einen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0064-3 DFG

größeren Überschuß, etwa 5—10 cc Kaliumsulfocyanat. *In dem zweiten Teil wird eine viel tiefere Rötung auftreten.*

Die Stärke der Rötung hängt direkt von dem Gehalt der Lösung an Ferrisulfocyanat ab. Daher lehrt uns dieser einfache Versuch zweierlei:

Erstens erkennen wir aus ihm, daß in der zuerst hergestellten Lösung, in der die von der Gleichung

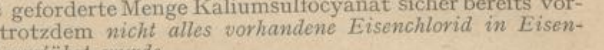


$$FeCl_3 + 3\,CNSK = (CNS)_3Fe + 3\,KCl \qquad (1)$$

stöchiometrisch geforderte Menge Kaliumsulfocyanat sicher bereits vorhanden war, trotzdem *nicht alles vorhandene Eisenchlorid in Eisensulfocyanat übergeführt wurde.*

Die Reaktion war also nicht vollständig von der linken nach der rechten Seite hin verlaufen, an einem gewissen Punkt war sie stehen geblieben, in einen Ruhezustand getreten.

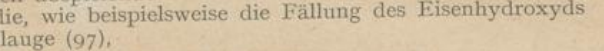
Eine so sich abspielende Reaktion nennt man im Gegensatz zu Reaktionen, die, wie beispielsweise die Fällung des Eisenhydroxyds durch Natronlauge (97),



$$FeCl_3 + 3\,NaOH = Fe(OH)_3 + 3\,NaCl$$

vollständig quantitativ von der einen nach der anderen Seite verlaufen, eine *unvollständig verlaufende*. Den Ruhezustand, in den sie schließlich gelangt, bezeichnet man als den *Gleichgewichtszustand*. Es stellt sich bei diesen Vorgängen ein *„chemisches Gleichgewicht"* ein.

In einem solchen Gleichgewicht sind dann alle Körper enthalten, die aus den Ausgangsmaterialien entstehen können, aber auch noch ein Teil des unveränderten Ausgangsmaterials; in unserem Falle existieren also nach Gleichung (1) *nebeneinander* in der Lösung die vier Stoffe:



$$FeCl_3;\ CNSK;\ (CNS)_3Fe;\ KCl.$$

Zweitens zeigt uns der obige Versuch, daß in dem zweiten Teile der Lösung eine *erneute Bildung von Ferrisulfocyanat* durch *Hinzufügen einer weiteren Menge einer der reagierenden Substanzen*, des Kaliumsulfocyanats, erfolgt ist. Das zunächst vorhandene Gleichgewicht wurde also *gestört* und es stellte sich nach dem Zusatz ein *neues Gleichgewicht* mit *anderem* Gehalt an Eisenrhodanid ein. Die Menge der einzelnen im Gleichgewicht gebildeten Stoffe hängt also von der Menge, der *Masse der reagierenden* Substanzen ab.

Der Verlauf einer chemischen Umsetzung ist demnach, und dies 104
gilt allgemein, nicht nur bedingt von der Natur und der chemischen Verwandtschaft der reagierenden Stoffe, ihrer „Affinität", sondern er regelt sich weiter nach den bei der Reaktion vorhandenen Massen der wirkenden Substanzen. Dies ist die Lehre von *Berthollet*, die Lehre von der *chemischen Massenwirkung*.

Die meisten Reaktionen der analytischen Chemie, auch die meisten der bis hierhin behandelten, sind, praktisch wenigstens, *vollständig* verlaufende. Alle diejenigen Reaktionen verlaufen nämlich *vollständig* von der einen zur anderen Seite des Reaktionsschemas, bei denen im Laufe der Reaktion ein Reaktionsprodukt, sei es durch Unlöslichkeit, sei es durch Übergang in den gasförmigen Zustand, aus dem flüssigen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0065-9 DFG

Reaktionsgemisch völlig *ausscheidet*. Die meisten analytischen Reaktionen gründen sich aber eben auf *Ausscheiden unlöslicher Körper* oder auf *Austreiben gasförmiger*.

Für die meisten analytischen Reaktionen ist daher das *Gleichheitszeichen* angebracht, das beispielsweise in dem Schema

$$CO_3Ca + 2\,HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

andeuten soll, daß vor der Reaktion nur Calciumkarbonat und Salzsäure, nach der Reaktion nur Calciumchlorid vorhanden ist, da die Kohlensäure, als gasförmig, entwich. Die Reaktion mußte deshalb *vollständig* verlaufen.

Bei den anderen, unvollständig verlaufenden, zu einem *Gleichgewicht* führenden Reaktionen hingegen, die in der Analyse auch eine Rolle spielen, bei denen also *keine* oder nur eine *teilweise Ausscheidung eines Reaktionsproduktes* stattfindet, pflegt man sehr zweckmäßig das Gleichheitszeichen durch einen *Doppelpfeil* zu ersetzen, z. B. bei obiger Reaktion

$$FeCl_3 + 3\,CNSK \rightleftharpoons (CNS)_3Fe + 3\,KCl.$$

Ein solcher Doppelpfeil bringt dann unsere oben beobachtete Tatsache direkt zum Ausdruck, daß man das Gleichgewicht durch eine Änderung der Menge der reagierenden Substanzen beliebig von einer Seite zur anderen verschieben kann, also alle vier Körper in ihm nebeneinander vorhanden sind.

---

105 Durch messende Prüfung solcher unvollständig verlaufender Reaktionen (auch „*umkehrbare*" Reaktionen genannt) hat man die in (104) qualitativ angedeutete Lehre von der chemischen Massenwirkung mathematisch überraschend einfach formulieren können.

Verläuft ein umkehrbarer Vorgang nach dem allgemeinen Schema

$$A + B \rightleftharpoons C + D \qquad (1)$$

und nennt man die *nach Eintritt des Gleichgewichts* vorhandenen Konzentrationen[1]) der einzelnen Bestandteile a, b, c, d, so gilt die Beziehung

$$\frac{a \cdot b}{c \cdot d} = K \qquad (2)$$

Es bedeutet hier K eine Zahlengröße, die für jede Reaktion charakteristisch ist und die *bei allen Konzentrationsänderungen konstant bleibt*, so lange Temperatur und Druck sich nicht ändern. Mögen sich die Konzentrationen selbst ändern: das *Verhältnis ihrer Produkte bleibt das gleiche*. Diese Gleichung (2) stellt die einfachste, für unsere Überlegungen aber zunächst ausreichende Form des *Massenwirkungsgesetzes* von *Guldberg* und *Waage* dar.

Ersetzen wir nunmehr, zur Anwendung auf unseren speziellen Fall, obiges Schema (1) durch unsere Reaktionsgleichung

---

[1]) Unter „*Konzentration*" einer Substanz versteht man die in der *Volumeneinheit*, dem Liter oder dem Kubikzentimeter, von derselben enthaltenen Menge, ausgedrückt nicht in Grammen, sondern in chemischem Maß, in Gramm-Molekeln, *Molen*.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0066-4 DFG

$$\underset{a}{FeCl_3} + 3\,\underset{b}{CNSK} \rightleftharpoons \underset{c}{(CNS)_3Fe} + 3\,\underset{d}{KCl}$$

so sehen wir[1]) unmittelbar aus (2), daß bei willkürlicher Vergrößerung der Konzentration b (durch Hinzufügung von CNSK nach Eintritt des ersten Gleichgewichts) die Konstanz von K nur dadurch erhalten bleiben kann, daß sich der Faktor a, die Konzentration des $FeCl_3$, verkleinert. Dies kann aber nur dadurch erfolgen, daß anderseits die Konzentration c (und d), also *die Menge des roten Eisensulfocyanats*, nach dem erneuten Zusatz von CNSK zunimmt, genau entsprechend unserer obigen direkten Beobachtung.

Mangan. Mn. 54,9.

Vorkommen: Als Oxyd: Braunstein (*Pyrolusit*) MnO_2, *Braunit* Mn_2O_3, *Hausmannit* Mn_3O_4. Als Hydroxyd: *Manganit* MnO(OH). Als Karbonat: *Manganspat* CO_3Mn u. a.

Allgemein chemisches Verhalten: Metallisches Mangan, weiß, hart, von der Dichte 7,2, wird von verdünnten Säuren, besonders leicht von Salpetersäure, zu Manganosalz gelöst. Das Mangan zeigt in seinen Verbindungen einen sehr starken Wechsel der Wertigkeit. Es erscheint als 2-, 3-, 4-, 6- und 7-wertiges Element. Das 2- und 3-wertige Mangan bildet mit Sauerstoff *basische*, das 4-, 6- und 7-wertige mit Sauerstoff *saure* Körper.

Manganosalze in Lösung blaßrötlich			Manganiverbindungen braun	Manganite braun
$Mn^{II}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ Manganhydroxydul	$\overset{II}{CO_3Mn}$ Mangankarbonat	$\overset{II}{MnCl_2}$ Manganochlorid, Manganchlorür	$\overset{III}{Mn(OH)_3}$ Manganihydroxyd	$\overset{IV}{MnO_2}$ Manganigsäureanhydrid (Mangansuperoxyd)

[1]) Eine Bemerkung darf, um Mißverständnissen vorzubeugen, nicht unterdrückt werden. Die einfache Gleichung (2) gilt nur für den speziellen Fall, daß in der *Reaktionsgleichung* von den Körpern A und B *je eine Molekel* auftreten und daß aus ihnen bei völligem Umsatz auch *je eine Molekel* C und D entsteht.

Treten aber *in der Reaktionsgleichung* von der *gleichen Molekelart* zwei oder mehrere Molekeln auf, so ist in der *Massenwirkungsgleichung* die *Konzentration* dieser Molekelart in die zweite bzw. die entsprechend höhere *Potenz* zu erheben.

Auf Grund der *Reaktionsgleichung* 102 müßte also die *Massenwirkungsgleichung* für die Eisenrhodanidbildung in Wirklichkeit lauten

$$\frac{a \cdot b^3}{c \cdot d^3} = K.$$

Für die Schlußfolgerungen des Textes genügt uns aber die Verwendung der einfachen Gleichung (2).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0067-0 DFG

Manganate grün		Permanganate rot	
$\overset{VI}{Mn}O_4K_2 =$	$\overset{VI}{Mn}O$	$\overset{VII}{Mn}O_4K =$	$=O$
	OK		$\overset{VII}{Mn}=O$
Kaliummanganat, Mangansaures Kalium	OK	Kaliumpermanganat, Übermangansaures Kalium	$-OK.$

Manganverbindungen in der Heilkunde: Mangansalze, meist das *Karbonat* CO_3Mn (Manganum carbonicum) (siehe Versuch 109), finden eine allerdings sehr beschränkte *innerliche* Verwendung bei Chlorose und Anämie.

Das Kaliumsalz der Übermangansäure, *Kaliumpermanganat*, MnO_4K (Kalium permanganicum) (siehe Versuch 112) wird seiner stark oxydierenden Wirkung wegen vielfach als desinfizierendes und desodorisierendes Mittel angewendet. Da es schon in einer Verdünnung von 1:1000 die Bakterien abtötet, dient seine verdünnte Lösung häufig als Mundwasser.

Versuchsmaterial: *Manganosulfat* (*Schwefelsaures Manganoxydul*) $SO_4Mn + 7\,H_2O$.

106 1. *Natronlauge*, einer Lösung des Salzes im Überschuß zugesetzt, fällt weißes *Manganhydroxydul*, $Mn(OH)_2$.

$$SO_4Mn + 2\,NaOH = Mn(OH)_2 + SO_4Na_2.$$

An der Luft oxydiert dieses sich rasch höher, zu $\overset{III}{Mn}(OH)_3$ und bräunt sich dadurch.

$$2\,Mn(OH)_2 + O + H_2O = 2\,Mn(OH)_3.$$

107 2. *Ammoniak* bewirkt in neutralen Lösungen eine *teilweise* Fällung des gleichen Niederschlags von $Mn(OH)_2$.

Man versetze die Manganlösung vor dem NH_3-Zusatz mit *Ammonchlorid*. Es entsteht jetzt *keine* Fällung. Beim Stehen an der Luft trübt sich die klare Lösung allerdings, infolge von Oxydation und Ausscheidung von $\overset{III}{Mn}(OH)_3$.

108 *3. *Bromwasser* sowie auch *Wasserstoffsuperoxyd* verändern in der *neutralen* oder *angesäuerten* Manganlösung *nichts*. Macht man die Lösung weiter aber *alkalisch*, durch Zusatz von *Natronlauge* oder auch *Natriumkarbonat*, so fällt ein *schwarzbrauner* Niederschlag von *manganiger Säure*, Manganoxydhydrat, $\overset{IV}{Mn}(OH)_4$.

Empfindliche, zur Fällung des Mangans häufig angewendete Reaktion.

Diese Reaktion zwischen Brom, Mangan und Natronlauge läßt sich in zwei Phasen zerlegen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0068-6 DFG

Zunächst bildet sich aus Brom und Natriumhydroxyd *Natriumhypobromit*, unterbromigsaures Natrium, BrONa.

$$\alpha)\ Br_2 + 2\,NaOH = \mathit{BrONa} + NaBr + H_2O.$$

Das Natriumhypobromit ist nun ein starkes Oxydationsmittel; es gibt seinen Sauerstoff an das durch das NaOH gleichzeitig gefällte $Mn(OH)_2$ (106) unter Bildung von $Mn(OH)_4$ ab, indem es selbst zu Natriumbromid wird.

$$\beta)\ \overset{II}{Mn}(OH)_2 + BrONa + H_2O = \overset{IV}{Mn}(OH)_4 + NaBr.$$

Selbstverständlich kann bei obiger Reaktion das Bromwasser durch Chlorwasser ersetzt werden (man führe die Reaktion auch in dieser Weise aus); ebenso kann man sich anstatt einer Mischung aus Brom und Natronlauge auch einer fertigen Lösung von *Natriumhypobromit* oder *Natriumhypochlorit* bedienen. Die oben gegebene Ausführungsweise mit Bromwasser ist nur die bequemste.

4. *Natriumkarbonat* oder auch *Ammoniumkarbonat* liefern 109
einen Niederschlag von weißem, an der Luft sich *nicht oxydierenden Mangankarbonat*, CO_3Mn.

$$SO_4Mn + CO_3Na_2 = CO_3Mn + SO_4Na_2$$
$$Mn^{\cdot\cdot} + CO_3'' = CO_3Mn.$$

5. *Schwefelammonium*, $(NH_4)_2S$, bewirkt eine Fällung von 110
gelbrötlichem fleischfarbenem *Manganosulfid*, MnS, leicht löslich in Salzsäure und Salpetersäure.

$$SO_4Mn + (NH_4)_2S = MnS + SO_4(NH_4)_2$$
$$Mn^{\cdot\cdot} + S'' = MnS.$$

Das MnS ist gleichfalls *leicht löslich in Essigsäure*. Wichtiger Unterschied vom ZnS, das in Essigsäure unlöslich ist. Hierauf gründet sich eine Trennung des Zinks vom Mangan.

Versucht man das frisch gefällte MnS abzufiltrieren, so gelingt dies nicht leicht. Es geht eine Flüssigkeit durch das Filter, die in der Durchsicht oft klar, in der Aufsicht trübe erscheint. In dieser Flüssigkeit ist das Manganosulfid in eigentümlicher Verteilung vorhanden, in *kolloidaler Lösung*. Durch *Erhitzen* der *Fällungsflüssigkeit mit Niederschlag*, unter Zusatz eines *Salzes*, z. B. Ammonacetat, gelingt es, klare Filtrate zu erhalten. Näheres über „kolloidale" Lösungen siehe 113.

Der schärfste analytische Nachweis des Mangans beruht auf der Bildung der charakteristisch gefärbten höheren Oxydationsstufen desselben, der *Mangansäure* und der *Übermangansäure*.

*6. Man mische eine *ganz kleine Spur* Manganosulfat (etwa 111
einen halben Stecknadelkopf oder noch weniger) mit einer Federmesserspitze voll eines Gemenges von drei

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0069-4 DFG

Teilen Soda und einem Teil Salpeter und erhitze dieses trockene Gemisch auf einem Platinblech oder einem Porzellantiegeldeckel über der Bunsenflamme bis zum Schmelzen. Nach dem Erkalten zeigt sich die Schmelze intensiv *grün* gefärbt durch Bildung von *mangansaurem Kalium*, MnO_4K_2.

112 *7. Man bringt eine *ganz kleine Spur* Manganosulfat in einen Reagierzylinder mit einigen cc Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke, setzt eine Federmesserspitze voll Bleisuperoxyd, PbO_2, oder auch Mennige, Pb_3O_4, zu und kocht einige Minuten. Dann läßt man absetzen (nicht abfiltrieren!). Die überstehende Flüssigkeit (gegebenenfalls verdünnen!) ist intensiv rot gefärbt durch Bildung von *Übermangansäure*, MnO_4H.

Die im letzten Versuche gebildete Übermangansäure ist in freiem Zustande nicht beständig; wohl ist aber recht beständig ihr Kaliumsalz, das Kaliumpermanganat, MnO_4K, welches in dunkelvioletten, gut ausgebildeten Kristallen fabrikmäßig in großen Mengen hergestellt wird. (S. 56). Dasselbe dient in der Chemie als kräftiges *Oxydationsmittel*. Es führt andere Körper, wie z. B. Eisen aus der Oxydul- in die Oxydstufe über, es oxydiert viele *organische* Substanzen zu *Kohlensäure, Wasser usw.*, während es selbst bei diesen Vorgängen zu *Manganosalz reduziert* wird. Aus diesem Grunde muß die Filtration der in Versuch 112 resultierenden Flüssigkeit vermieden werden. Etwa gebildete Übermangansäure würde leicht durch die organische Substanz (Cellulose) des Filters reduziert werden und dadurch der Wahrnehmung entgehen.

113 **Kolloidale Lösungen.**

Unter *kolloidalen Lösungen*, auch *Pseudolösungen* genannt, versteht man *äußerst feine Suspensionen*, d. h. Aufschlämmungen fester Körper in Wasser. Wegen der außerordentlichen Kleinheit der suspendierten Teilchen lassen sie sich in üblicher Weise, durch Filtration, nicht abtrennen; das Ganze macht vielmehr, auch für das Auge, den Eindruck einer homogenen Lösung. Allerdings mit Unterschieden des Grades. Manche kolloidale Lösung erscheint dem Auge völlig klar, im auf- wie im durchfallenden Lichte; andere Pseudolösungen sind nur im durchfallenden Lichte durchsichtig, im *auffallenden* Lichte erscheinen sie mehr oder weniger *trübe*. Aber auch in einer durchaus klar erscheinenden Lösung, neuerdings vielfach „*Sol*" genannt, läßt sich die Heterogenität mit ganz besonderen optischen Hilfsmitteln (Ultramikroskop) nachweisen.

Die für den Chemiker oft sehr lästige Bildung von kolloidalen Lösungen beobachten wir in der anorganischen Chemie hauptsächlich

a) bei frisch gefällten Sulfiden, besonders von Nickel, Zink, Kadmium, Kupfer, Zinn, Antimon, Arsen.
b) bei frischen Fällungen von Kieselsäure, Zinnsäure usw.,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0070-6 DFG

c) bei den Hydroxyden des Eisens und Aluminiums,
d) bei Reduktion von edleren Metallen in sehr verdünnten Lösungen.

Werden die kleinen Teilchen der kolloidalen Lösung zu größeren vereinigt, so ist die Pseudolösung zerstört: die entstandenen größeren Teilchen lassen sich abfiltrieren.

Zur Herbeiführung dieser *Koagulation* oder „*Ausflockung*" stehen uns besonders zwei Mittel zu Gebote:

a) Zusatz von *Elektrolyten*, insonderheit von *Säuren* und *Salzen*,
b) *Temperaturerhöhung*, Kochen der Pseudolösung.

Von einem dritten wirksamen Mittel, Durchsenden eines elektrischen Stromes durch die Pseudolösung, wird in der Praxis wenig Gebrauch gemacht. —

Eine große Rolle spielen die kolloidalen Lösungen und ihre Eigenschaften in der physiologischen Chemie: die für den Lebensprozeß wichtigsten Stoffe, Albuminstoffe, Albumosen, Leim, Glykogen usw. stellen gelöst „kolloidale Lösungen" dar.

Zink [Zincum]. Zn. 65,3.

Vorkommen: *Rotzinkerz* (*Zinkit*) ZnO. *Zinkspat* (*Edelgalmei*) $ZnCO_3$. *Zinkblende* ZnS. *Kieselzinkerz* $Zn_2SiO_4 + H_2O$.

Allgemein chemisches Verhalten: Metallisches Zink, bläulich, weiß, spröde, von der Dichte 6,9—7,2, löst sich unter Wasserstoffentwicklung leicht in verdünnten Säuren, langsam auch in Alkalilaugen, und bei feiner Zerteilung sogar in Ammoniak. Das Zink bildet nur eine Oxydationsstufe; es erscheint stets als *zweiwertiges* Element.

$Zn\begin{smallmatrix}OH\\OH\end{smallmatrix}$	ZnO	$ZnCl_2$	SO_4Zn
Zinkhydroxyd	Zinkoxyd	Zinkchlorid	Zinksulfat (Zinkvitriol)

Zinkverbindungen in der Heilkunde: Zinkverbindungen werden in der Heilkunde *innerlich* jetzt wenig, nur in ganz speziellen Fällen verwendet; viel mehr kommen sie für *äußerlichen* Gebrauch in Betracht. Die Zinksalze entwickeln hierbei adstringierende, je nach der Art des Salzes sogar ätzende Wirkung. Als Adstringens verwendet man meist Lösungen des *Zinksulfats*, SO_4Zn (Zincum sulfuricum); als starkes Ätzmittel das *Chlorid*, $ZnCl_2$ (Zincum chloratum) in fester Substanz und in Lösung; als austrocknendes und Wundmittel die Sauerstoffverbindung, das *Zinkoxyd*, ZnO (Zincum oxydatum). Gleichen äußerlichen Zwecken dienen auch verschiedene salzartige Verbindungen des Zinks mit desinfizierend wirkenden Benzolabkömmlingen, z. B. *Zinkphenolsulfat*, $(C_6H_5 \cdot O \cdot SO_3)_2Zn$ (Zincum sulfocarbolicum) usw.

Die **Zahnheilkunde** verwendet das *Zinkoxychlorid*, manchmal auch das *Zinkoxysulfat*, weiter auch das *Zinkoxyphosphat* zur Ausfüllung von Wurzelkanälen (s. S. 65).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0071-2 DFG

Versuchsmaterial: *Metallisches Zink*, Zn.

114 Man löse ein Stück metallisches Zink in einem Kolben in verdünnter Salzsäure auf, koche dann, bis die Gasentwicklung (H_2) beendigt ist und noch Zink im Überschuß unangegriffen bleibt.

$$Zn + 2\,HCl = ZnCl_2 + H_2.$$
$$Zn + 2\,H^{\cdot} = Zn^{\cdot\cdot} + H_2.$$

Die klare, neutrale, Zinkchlorid enthaltende Lösung versetze man in einzelnen Teilen:

115 1. mit *Natriumhydroxyd*. Es fällt zuerst weißes *Zinkhydroxyd*, $Zn(OH)_2$, welches sich bei weiterem Zusatz des Reagenz im *Überschuß* desselben *klar auflöst*.

$$a)\quad ZnCl_2 + 2\,NaOH = Zn(OH)_2 + 2\,NaCl$$
$$b)\quad Zn(OH)_2 + 2\,NaOH = \underbrace{Zn(ONa)_2}_{\text{in Lösung}} + 2\,H_2O$$

oder

$$a)\quad Zn^{\cdot\cdot} + 2\,OH' = Zn(OH)_2$$
$$b)\quad Zn(OH)_2 + 2\,OH' = ZnO_2'' + 2\,H_2O.$$

Die lösliche Verbindung $Zn{\begin{smallmatrix}ONa\\ONa\end{smallmatrix}}$ führt den Namen *Natriumzinkat*; sie ist ein vollständiges Analogon zum Natriumaluminat (78) und Natriumplumbit (12); das elementare positive Zinkjon $Zn^{\cdot\cdot}$ ist jetzt zum negativen, zum Anion ZnO'' geworden.

Erhitzt man die verdünnte Lösung des Natriumzinkats zum Sieden (man stelle den Versuch in einem *Kölbchen* an, des Stoßens wegen), so erfolgt, wenn kein allzugroßer Überschuß von NaOH vorhanden, rückwärts Zersetzung des Salzes, des Zinkats in freie Base NaOH und freie Säure $Zn(OH)_2$ unter Aufnahme der Elemente des Wassers. Das freigewordene Zinkhydroxyd fällt dann zum größten Teile wieder heraus. Bei höherer Temperatur gilt also das Gleichgewicht (103)

$$Zn(OH)_2 + 2\,NaOH \rightleftharpoons Zn(ONa)_2 + 2\,H_2O.$$

Einen solchen Vorgang der Zersetzung eines Salzes durch Wasser nennt man „*Hydrolyse*". (Näheres hierüber 120.)

116 2. mit *Ammoniak* oder auch *Ammoniumkarbonat*. Es entsteht ein weißer Niederschlag von $Zn(OH)_2$, der sich im Überschuß des Fällungsmittels *sehr leicht auflöst*.

In der Lösung ist nicht etwa, analog dem Vorgang in 115, Ammoniumzinkat, $Zn{\begin{smallmatrix}ONH_4\\ONH_4\end{smallmatrix}}$, enthalten, sondern vielmehr ein *ammoniakhaltiges komplexes Zinksalz*, etwa der Form $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$. An Stelle des elementaren Kations $Zn^{\cdot\cdot}$ findet sich also in dieser Verbindung jetzt das komplexe Kation $[Zn(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}$.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0072-7 DFG

Auf der Bildung ähnlicher Komplexe mit Ammoniak beruht die früher beobachtete Löslichkeit des $Mn(OH)_2$ (107), $Cu(OH)_2$ (23) usw. in Ammoniak.

Solche *komplexen Ammoniakverbindungen* haben durchgängig einen viel geringeren „Grad der Komplexität" als die komplexen Cyanverbindungen, die wir bis jetzt kennen lernten. Infolgedessen erleiden die analytischen Reaktionen in solchen *ammoniakalischen Metallhydroxydlösungen* meist nur unwesentliche Beeinträchtigung (60)

3. mit *Natriumkarbonat*. Es fällt, im Überschuß des Fällungsmittels unlöslich, weißes Zinkkarbonat. 117

$$ZnCl_2 + CO_3Na_2 = CO_3Zn + 2\,NaCl.$$
$$Zn'' + CO_3'' = CO_3Zn.$$

*4. mit *Schwefelammonium*. Es schlägt sich *weißes Zinksulfid* nieder; in Salzsäure löslich, *unlöslich jedoch in verdünnter Essigsäure* (vgl. 110). 118

$$ZnCl_2 + (NH_4)_2S = ZnS + 2\,NH_4Cl.$$
$$Zn'' + S'' = ZnS.$$

Das frisch gefällte Zinksulfid läßt sich schwer abfiltrieren. Es geht „*kolloidal*" gelöst (vgl. 110, 113) durch das Filter. Erst durch längeres Kochen unter Zusatz von Natriumacetat können klare Filtrate erhalten werden.

*5. mit *Schwefelwasserstoff*, nachdem die Flüssigkeit mit Salzsäure genügend sauer gemacht wurde. Es entsteht *kein Niederschlag*. 119

Man versetze die Flüssigkeit darauf mit ziemlich viel *Natriumacetat*, so daß die freie, viel Wasserstoffjon enthaltende, *starke* Salzsäure nach dem Schema

$$HCl + C_2H_3O_2Na \rightleftharpoons C_2H_4O_2 + NaCl$$

größtenteils in Natriumchlorid und in die *schwache*, sehr wenig Wasserstoffjon abspaltende Essigsäure umgesetzt wird (57; 2). Jetzt fällt *weißes Schwefelzink*, ZnS, heraus.

Die Reaktion (118) bzw. (119) ist besonders charakteristisch für Zink, da von den bekannteren Metallen Zink das *einzige* ist, welches ein *ungefärbtes Sulfid* liefert.

Hydrolyse der Salze. 120

Unter *Hydrolyse* oder *Hydrolytischer Dissoziation* der Salze verstehen wir eine häufig zu beobachtende Zerlegung gewisser Salze durch das Lösungswasser. Sie äußert sich darin, daß das betreffende Salz *unter Teilnahme der Elemente des Wassers* zum Teil in *freie Säure*

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0073-3 DFG

und freie Base zerfällt. Häufig ist mit dem Vorgang der Hydrolyse eine *Abscheidung* der Base, des Metallhydroxydes (115) oder auch eines basischen Salzes (43, 44) verbunden; aber dies ist nicht notwendig, die Hydrolyse vollzieht sich sehr häufig auch in *klarbleibenden Lösungen*.

So beobachten wir z. B. an der Lösung des Natriumkarbonats CO_3Na_2, das der chemischen Formel nach ein *neutrales* Salz darstellt, eine *stark alkalische* Reaktion; das gleiche gilt von der Lösung des der Formel nach ebenfalls neutralen Kaliumcyanids KCN.

In der Lösung des Kaliumcyanids beispielsweise erkennen wir durch die alkalische Reaktion das KOH, daneben aber auch *freie* Blausäure durch den Geruch und durch ihre Abblasbarkeit mittels eines Luftstromes. Wir haben in einer solchen Lösung also vier Körper und es besteht in ihr das „*hydrolytische Gleichgewicht*"

$$CNK + H_2O \rightleftharpoons CNH + KOH.$$

Wie dieses Schema unmittelbar zeigt, ist die *Hydrolyse* der gleiche *Vorgang* wie die *Neutralisation*, nur in *entgegengesetzter Richtung verlaufend*.

Neben diesem *hydrolytischen Gleichgewicht* findet sich in einer solchen Salzlösung noch ein anderes, das normale *elektrolytische*, das durch die *Jonenspaltung* des Salzes, die *Jonisation*, hervorgerufen ist (52 u. f.)

$$CNK \rightleftharpoons CN' + K^{\cdot}.$$

Beide Dissoziationen, die hydrolytische und elektrolytische, sind begrifflich scharf auseinander zu halten.

Die Erscheinung der Hydrolyse eines Salzes tritt jedesmal ein, wenn von den zwei Bestandteilen, aus denen das Salz entstanden ist, wenigstens einer, sei es die Base, sei es die Säure, *für sich in freiem Zustande schwach elektrolytisch dissoziiert ist*, also in freiem Zustand eine schwache Base oder eine schwache Säure darstellt (53). In den eben von uns gewählten Beispielen waren die Säuren, CNH und CO_3H_2, die „schwachen" Bestandteile der betreffenden Salze.

---

121 Das *Auftreten der Hydrolyse ist eine direkte Wirkung des Lösungswassers*. Die Hydrolyse wird nämlich durch den Umstand hervorgerufen, daß das Wasser, welches praktisch als undissoziiert angesehen werden kann, doch immer eine, wenn auch sehr kleine Menge $H^{\cdot}$ und OH' enthält. Diese Jonen treten nun mit den durch die *elektrolytische Dissoziation* gebildeten *Jonen des Salzes* zu *freier Säure* und zu *Hydroxyd* zusammen. Im Beispiel des KCN bildet sich also aus $[H^{\cdot}OH']$ und $K^{\cdot}$ einerseits das KOH, aus CN' anderseits die Säure $CNH^{\cdot}$. Aber die entstehende Blausäure CNH ist eine so *schwache* Säure, d. h. so wenig jonisiert, daß sie praktisch kein $H^{\cdot}$ abspaltet, also nicht sauer reagiert. Das KOH aber ist sehr *stark jonisiert* und ruft durch das von ihm abgespaltene OH' die alkalische Reaktion der Lösung hervor.

Wenden wir das Schema der Hydrolyse nun einmal auf ein Salz des Typus NaCl an

$$NaCl + H_2O \longrightarrow NaOH + HCl.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0074-9 DFG

Wir erkennen sofort, daß in diesem Falle die Hydrolyse nicht merklich werden kann. Denn die hier entstehenden Körper NaOH und HCl sind praktisch *gleich stark ionisiert*. Es werden sich also die von ihnen abgespaltenen OH′ bzw. H′ionen, da sie praktisch in *gleicher Menge vorhanden* sind, miteinander zu Wasser vereinigen: eine merkliche Zerlegung des Salzes in freie Säure und freie Base findet nicht statt, die *Lösung bleibt praktisch neutral*.

Die Hydrolyse, die sich demnach, wie oben gesagt, auf die Salze *schwacher Säuren* oder *schwacher Basen* beschränkt, tritt bei den einzelnen Salzen in verschiedenem Grade auf.

In 0,1 normaler Lösung (S. 142, 145) ist bei 25° beispielsweise:

			Reaktion der Lösung:
Natriumkarbonat	CO_3Na_2	zu 3,2%	alkalisch
Kaliumcyanid	KCN	zu 1,1%	
Aluminiumchlorid	$AlCl_3$	zu 2 %	sauer

hydrolytisch gespalten.

Steigert man die *Temperatur* der Lösung eines solchen Salzes, so steigt auch der *Grad der Hydrolyse stark an*.

IV. Gruppe der Metalle der alkalischen Erden.
Ba 137,4; Sr 87,6; Ca 40,1; Mg 24,3.

Vorkommen: Am häufigsten findet sich, stets nur in gebundener 122
Form, das Calcium und Magnesium; viel weniger häufig das Baryum und Strontium.

Calcium: *Kalkspat* (Kalkstein, Kreide, Marmor) $CaCO_3$; *Dolomit* $(MgCa)CO_3$; *Gips* $CaSO_4 + 2\,H_2O$; *Anhydrit* $CaSO_4$; *Flußspat* CaF_2; *Phosphorit* $Ca_3(PO_4)_2$; *Apatit* $Ca_3(PO_4)_2 + Ca(Cl_2, F_2)$. Zahlreiche Ca-haltige Silikate.

Magnesium: *Magnesit* $MgCO_3$; *Dolomit* $(Mg, Ca)CO_3$; *Spinell* $MgO \cdot Al_2O_3$; *Karnallit* $MgCl_2 \cdot KCl + 6\,H_2O$; *Kainit* $MgSO_4 \cdot KCl + 3\,H_2O$; *Olivin* Mg_2SiO_4 und viele andere Silikate.

Baryum: *Schwerspat* $BaSO_4$; *Witherit* $BaCO_3$.

Strontium: *Cölestin* $SrSO_4$; *Strontianit* $SrCO_3$.

Allgemein chemisches Verhalten: Alle Metalle der alkalischen Erden sind weiße *Leichtmetalle* (Dichte bei Ba 3,75; Sr 2,5; Ca 1,55; Mg 1,75, also steigend mit dem Atomgewicht), unedel, schon an der Luft um so stärker sich oxydierend, je höher das Atomgewicht ist; von großer Neigung in den Jonenzustand überzugehen, daher mit größter Leichtigkeit in jeder Säure unter Wasserstoffverdrängung sich lösend. Die Metalle der alkalischen Erden sind *zweiwertig*. Als Typen für die Zusammensetzung ihrer Verbindungen mögen dienen:

Ca^{OH}_{OH}	$CaCl_2$	$(NO_3)_2Ca$	SO_4Ca
Calciumhydroxyd.	Calciumchlorid.	Calciumnitrat.	Calciumsulfat (Gips).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0075-4 DFG

Alle Glieder der Gruppe gehören zur gleichen natürlichen Familie des periodischen Systems der Elemente (siehe Anhang) und sind in den Eigenschaften ihrer Verbindungen einander sehr ähnlich. Die auftretenden Unterschiede sind mehr Unterschiede des Grades und hängen im allgemeinen *ihrem Grade nach ab von dem Atomgewicht des Erdmetalls.*

Es zeigt sich dies beispielsweise in der Löslichkeit ihrer Hydroxyde, Sulfate und Chromate in Wasser. Ordnet man die betreffenden Metalle nach den Atomgewichten in die Reihe

Atomgewicht	137	87	40	24
	Ba	Sr	Ca	Mg

so fällt in der Pfeilrichtung, also mit fallendem Atomgewicht, stetig die Löslichkeit der Hydroxyde und es steigt stetig die Löslichkeit der Sulfate und Chromate.

Nachstehende Zahlen zeigen dies unmittelbar.

Ein Liter Wasser löst bei mittlerer Temperatur

$Ba(OH)_2$	$Sr(OH)_2$	$Ca(OH)_2$	$Mg(OH)_2$	
33	7,5	1,5	0,16	Gramm
$BaSO_4$	$SrSO_4$	$CaSO_4$	$MgSO_4$	
0,000	0,14	2,1	362	Gramm
$BaCrO_4$	$SrCrO_4$	$CaCrO_4$	$MgCrO_4$	
0,011	1,1	4	71	Gramm

Erdalkalimetallverbindungen in der Heilkunde: Von den Verbindungen der Erdalkalimetalle sind die des *Baryums*, wenigstens die löslichen, *starke Gifte*. Die des *Strontiums* zeigen ähnliche, aber ganz bedeutend schwächere Wirkung. Die löslichen Salze des *Calciums* sind *keine Gifte*, vielmehr nicht nur ständige lebensnotwendige Bestandteile des Organismus und daher auch der Nahrung, sondern sie spielen neuerdings auch eine wichtige Rolle in der Therapie zahlreicher Krankheiten (Hautkrankheiten, Blutungen, Herzschwäche, Entzündungen usw.). Genau wie die *chemischen* Eigenschaften (siehe oben) sind also auch die *physiologischen* Eigenschaften der Verbindungen dieser drei chemisch einander so nahe stehenden Elemente *eine Funktion ihres Atomgewichts:* die Giftigkeit fällt mit dem Fallen des Atomgewichts.

Baryum- und Strontiumpräparate werden in der Heilkunde nicht verwendet. Das *Calcium* liefert das *Hydroxyd*, $Ca(OH)_2$, das in gesättigter wässeriger Lösung als „*Kalkwasser*" (Aqua Calcariae, Aqua Calcis, ca. 0,25% $Ca(OH)_2$ haltend) *innerlich* und *äußerlich* Verwendung findet. *Innerlich* dienen als Heilmittel noch das *Karbonat*, CO_3Ca (Calcium carbonicum praecipitatum), das *Phosphat*, PO_4HCa (Calcium phosphoricum), vor allem das *Chlorid*, $CaCl_2$ (Calcium chloratum) und das *milchsaure Calcium* (Calcium lacticum).

Für die Chirurgie hat das *Sulfat des Calciums*, und zwar dessen „*Halbhydrat*" $2\,SO_4Ca \cdot H_2O$, der sog. *gebrannte Gips* (Calcium sulfuricum ustum) Bedeutung. Mit wenig Wasser angerührt, geht die breiartige Masse des Halbhydrats durch Kristallwasseraufnahme rasch in eine feste zusammenhängende Masse des *Dihydrates*, $SO_4Ca \cdot 2\,H_2O$, über (Gipsverbände) (s. f. S).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0076-0 DFG

Das unlösliche *Baryumsulfat* (Versuch 128) dient neuerdings als diagnostisches Hilfsmittel; nach Einführung größerer Mengen gelingt es deutliche *Röntgenbilder* von Magen und Darm zu erhalten.

Erhärtungserscheinungen infolge chemischer Vorgänge bei Zementen und Amalgamen.

Wie vorstehend ausgeführt, erhärtet der Gipsbrei dadurch, daß sein Wasser aus der flüssigen Form in die feste des *Kristallwassers* übergeht. Andere, ebenfalls für die **Heilkunde** nutzbar gemachte Erhärtungserscheinungen beruhen z. T. auf ähnlichen, aber etwas verwickelteren *chemischen Vorgängen.*

So ist das Hartwerden der in der *Zahnheilkunde* zu Füllungen benutzten sog. „*Zemente*"[1]) gleichfalls durch „Wasserbindung" bedingt, die aber hier in erster Linie durch die Entstehung *basischer Salze*, Oxysalze (8), erfolgt. Es erhärtet z. B. der sog. *Zinkchloridzement*, eine Mischung von Zinkchloridlösung mit Zinkoxyd, infolge der Bildung von festen *Zinkoxychloriden* sehr verschiedener Zusammensetzung z. B., um eines von ihnen anzuführen, des kristallisierten $3\,Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2$, das nach dem Schema

$$3\,ZnO + ZnCl_2 + 3\,H_2O = \left[Zn \left(\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} \right\} Zn \right)_3 \right] Cl_2$$

entsteht.

Analoge feste *Oxysulfate* liefert der *Zinksulfatzement*, eine Mischung aus Zinksulfatlösung und Zinkoxyd, z. B. den Körper $\left[Zn \left(\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} \right\} Zn \right)_3 \right] So_4$, der erfahrungsgemäß, je nach den Umständen, nebenher noch 3 oder 5 oder 7 mol Wasser in Form von Kristallwasser zu binden vermag.

Bei den *Phosphatzementen*, Mischungen von sirupöser Orthophosphorsäure, PO_4H_3, mit Zinkoxyd (gegebenenfalls unter geringfügigem Zusatz von anderen Oxyden, CaO, MgO, Al_2O_3), tritt zunächst Neutralisation der freien Säure ein:

$$2\,PO_4H_3 + 3\,ZnO = (PO_4)_2\,Zn_3 + 3\,H_2O,$$

und das normale Phosphat liefert dann mit dem überschüssigen Zinkoxyd und Wasser mannigfache *Oxyphosphate*. So kennen wir z. B. als einfachstes das kristallisierte Oxyphosphat $\left. \begin{matrix} Zn \\ Zn\,OH \end{matrix} \right\} PO_4$, das auch in der Natur als *Tarbuttit* vorkommt. Enthält die Orthophosphorsäure kleine Mengen von Pyro- oder Metaphosphorsäure (3), so bilden sich daneben entsprechende Salze und Oxysalze dieser Säuren.

Die Erhärtung in allen diesen Fällen vollzieht sich also, von etwaiger, nebenher gehender Kristallwasserbildung abgesehen, ganz allgemein gesprochen dadurch, daß aus dem Wasser und dem Sauerstoff des Oxyds Hydroxylgruppen entstehen:

$$ZnO\ (fest) + H_2O\ (flüssig) = Zn(OH)_2\ (fest)\,.$$

---

[1]) Der Name (caementum) ist hergenommen vom „Zement", dem hydraulischen Mörtel der Technik, dessen im einzelnen noch wenig geklärter Erhärtungsprozeß sich an Kalzium- und Tonerdesilikaten abspielt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0077-6 DFG

Wesentlich anders, und zwar viel verwickelter liegen die Verhältnisse bei den in der *Zahnheilkunde* in noch viel größerem Umfang als Füllmaterial benutzten *Amalgamen*, den quecksilberhaltigen *Metalllegierungen*.

Eine *Legierung*, wie sie sich aus zwei Metallen durch Zusammenschmelzen erhalten läßt, ist in geschmolzenem Zustande ganz einheitlich, in erstarrtem jedoch durchaus nicht. Sie besteht alsdann vielmehr aus Kristallen von unter Umständen sehr verschiedener Art.

Schmilzt man ein Metall mit einer kleinen Menge eines anderen zusammen, so liegt der Schmelzpunkt der entstandenen Legierung stets niedriger als der des ersten Metalls, und er sinkt um so weiter, je mehr von dem zweiten Metall zugesetzt wird. Aber dies Sinken der Schmelzpunktes hat eine Grenze. Man gelangt bei ständigem Zusatz des zweiten Metalls zu einer *Legierung niedersten Schmelzpunktes*. Diese Legierung, die für jedes Metallpaar eine ganz *bestimmte prozentische Zusammensetzung* besitzt, nennt man die eutektische Legierung oder das *Eutektikum* des betreffenden Metallpaares. Ein solches Eutektikum verhält sich wie ein einheitliches Metall: es schmilzt stets bei dem gleichen Temperaturpunkt und beim teilweisen Erstarren der Schmelze hat der *erstarrte* Anteil genau die *gleiche* prozentische Zusammensetzung wie der *flüssig* gebliebene. Eine Legierung eutektischer Zusammensetzung besteht daher nach dem Erstarren, wie man mikroskopisch sich überzeugen kann, aus einem Haufwerk *feiner nebeneinanderliegender Kristalle* je beider Komponenten.

Besitzt jedoch, wie es meistens der Fall sein wird, eine Legierung *nicht gerade* die Zusammensetzung des *Eutektikums*, sondern enthält sie einen Überschuß des einen oder des anderen Metalls, so kristallisiert beim Erstarren zunächst von diesem Überschuß etwas aus und bei allmählichem Sinken der Temperatur immer mehr, und zwar in *größeren Kristallen*, bis dadurch schließlich die *Schmelze* die Zusammensetzung des Eutektikums erreicht. Alsdann kristallisiert das *Eutektikum* als solches aus. Eine erstarrte Legierung dieser Art besteht daher aus feinkristallisiertem Eutektikum, in dem die größeren Kristalle der überschüssigen Komponente eingebettet sind.

Nun haben aber die meisten Metalle weiter noch die Eigentümlichkeit, daß sie miteinander zu starren *Verbindungen* verschiedener Art zusammentreten können. Solche Verbindungen sind zunächst einmal *chemische Individuen*, d. h. sie bilden sich aus den Komponenten in ganz bestimmten stoechiometrischen Verhältnissen. So kennen wir z. B. Al_3Mg_4; NaSb und Na_3Sb; Cu_2Cd; AuSn; Au_2Pb und $AuPb_2$; NiSb und Ni_5Sb_2 usf. Aber es gibt auch andere starre Verbindungen mehr *physikalischer* Natur, Kristallverbindungen. Deren Kristalle sind in sich gleichfalls ganz einheitlich, aber ihre Zusammensetzung folgt *nicht* den Gesetzen der konstanten und multiplen Proportionen. Sie hängt vielmehr von den äußeren Umständen ab, d. h. von den gerade vorhandenen relativen Mengen der Komponenten, und die Eigenschaften dieser Kristalle ändern sich genau proportional den zufälligen Mengen ihrer Komponenten, die sie gerade in sich schließen. Solche kristallisierten Gebilde bezeichnet man als *Mischkristalle*.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0078-1 DFG

So kommt es denn, daß geschmolzene Legierungen aus zwei Metallen, die miteinander Verbindungen beider Arten liefern, ein Erstarrungsprodukt ergeben können, das besteht 1. aus festem *Eutektikum*, 2. aus den größeren Kristallen einer *Komponente*, 3. aus kristallisierten chemischen *Verbindungen*, 4. aus *Mischkristallen*.

Mit dem Erstarren sind aber die Vorgänge meist noch nicht abgeschlossen. Auch in erstarrten Legierungen spielen sich noch weitere Umsetzungen zwischen den Gemengteilen ab, Bildung von Verbindungen, polymorphe Umwandlungen (125) usw., und erst nach kürzerer oder längerer Zeit wird der endgültige Ruhezustand, das „Gleichgewicht", in der Legierung erreicht. Besteht die Legierung endlich nicht aus zwei, sondern aus mehreren Metallen, so werden die Verhältnisse natürlich noch verwickelter.

Alle diese Erstarrungserscheinungen finden sich natürlich ebenso auch bei den quecksilberhaltigen Legierungen, den in der Zahnheilkunde so vielfach benutzten *Amalgamen* (besonders mit Cu, Ag, Sn usf.). Aber sie erfahren durch die Beteiligung des Quecksilbers nach verschiedenen Richtungen hin hier noch gewisse Modifikationen. Im Zusammenhang mit dem sehr niedrigen Schmelzpunkt des Quecksilbers (— 39° C) liegen auch die Erstarrungs- bzw. Erweichungspunkte der Amalgame wesentlich niedriger als die der meisten sonstigen Legierungen. Ein zu einer bereits gebildeten Legierung oder festem Amalgam willkürlich zugesetzter Überschuß von Quecksilber löst weiter aus diesen Gemengteile auf, es bilden sich beim Erwärmen *übersättigte* Lösungen aus, aus denen beim Erkalten allmählich dann wieder feste Massen zur Abscheidung gelangen. Mit der Zusammensetzung, insbesondere dem Quecksilbergehalt des Amalgams, ändern sich sonach in schwer übersehbarer Weise auch die Art sowohl wie der zeitliche Verlauf des Erhärtungsvorgangs. Zugleich damit auch manche für die Anwendung in der Praxis wichtige Eigenschaften der Füllmasse, ihr spezifisches Volum usw.

Gerade bei den Amalgamen der hierfür in Betracht kommenden Metalle steht eine wissenschaftliche Durcharbeitung nach obigen Gesichtspunkten vielfach noch aus, und auf das bekannt Gewordene, zum Teil Unsichere, näher einzugehen, verbietet Zweck und Rahmen des Buches. So müssen die gegebenen Andeutungen allgemeinerer Art über das Wesen der Erhärtungserscheinungen an dieser Stelle genügen.

Reaktionen auf Baryum, Strontium, Calcium.

Alle diese Erdmetalle bilden in Lösung nur farblose und dazu stets zweiwertige Jonen. Übergänge in verschiedene Wertigkeitsstufen kommen also bei ihnen nicht vor. Ebenso neigen sie nicht zur Komplexbildung.

Die analytischen *Reaktionen* auf die verschiedenen Erdmetalle sind aus diesen Ursachen *wenig mannigfaltig* und die Trennung der einzelnen Glieder der Gruppe bzw. deren Nachweis bietet *gewisse Schwierigkeiten*.

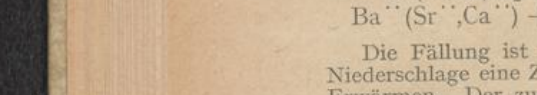
Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0079-0 DFG

Als Versuchsmaterial verwende man drei Lösungen, welche je 2—3 g des Chlorids oder Nitrats des betreffenden Erdmetalls in 100 cc enthalten. Mit diesen Lösungen führe man die Reaktionen mit den einzelnen Reagentien *nebeneinander* aus.

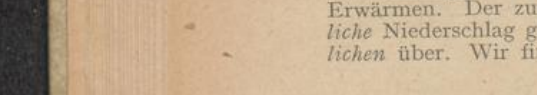
a) *Reaktionen, bei denen sich Ba, Sr, Ca völlig gleich verhalten.*

123 1. *Ammoniak* fällt, wenn es völlig frei von Ammonkarbonat ist, nichts.

124 2. *Ammonkarbonat* fällt einen *weißen*, im Überschuß des Fällungsmittels unlöslichen, in verdünnten Säuren löslichen Niederschlag des betreffenden Erdkarbonats.



$$Ba(Sr,Ca)Cl_2 + CO_3(NH_4)_2 = CO_3Ba(Sr,Ca) + 2\,NH_4Cl$$



$$Ba^{\cdot\cdot}(Sr^{\cdot\cdot},Ca^{\cdot\cdot}) + CO_3'' = CO_3Ba(Sr,Ca).$$

Die Fällung ist erst vollständig, wenn die Flüssigkeit mit dem Niederschlage eine Zeitlang gestanden hat, am besten unter gelindem Erwärmen. Der zuerst entstehende voluminöse *amorphe*, etwas *lösliche* Niederschlag geht dann in einen dichten *kristallinischen, unlöslichen* über. Wir finden hier ein Beispiel von *Polymorphie*.

125 **Polymorphie fester Körper.**

Feste Körper zeigen häufig nicht bloß eine einzige Form, sondern mehrere. Diese Formen unterscheiden sich *nicht durch chemische*, wohl aber durch *mehr physikalische Eigenschaften*, durch die Kristallform, den Schmelzpunkt, die Löslichkeit usw. Diese Mannigfaltigkeit der Formen tritt bei vielen festen Körpern auf und ist wahrscheinlich eine allen festen Körpern zukommende Grundeigenschaft. Man bezeichnet sie als *Polymorphie* oder *Polymorphismus*, die einzelnen Formen als „*polymorphe Modifikationen*" des Körpers oder kürzer und recht treffend (Klinger) als seine „*Spielarten*". Einfachste Beispiele solcher Spielarten sind die verschiedenen Formen des Schwefels, des Kohlenstoffs, des Calciumkarbonats (Kalkspat und Arragonit) usw.

Die Bildung der verschiedenen polymorphen Modifikationen hängt, wie sich herausgestellt hat, von der *Temperatur* ab. An einem bestimmten *Temperaturpunkte wandelt sich die eine Form in die andere um.* Daher ist jede Form eigentlich nur oberhalb oder unterhalb dieses Temperaturpunktes beständig. Existieren, wie dies fast immer zu beobachten, zwei oder mehrere derartige Formen dennoch für eine gewisse Zeit nebeneinander, so liegt dies nur an einem gerade hier sehr häufigen Auftreten von sog. „*Überschreitungserscheinungen*", also an einer oft geraume Zeit anhaltenden *Verzögerung der Umwandlung*.

Die einem bestimmten Temperaturintervall eigentlich zukommende Form nennen wir die beständige oder *stabile* Modifikation, die andere Form, die, wenn sie auch in diesem Intervall besteht, doch mit der Zeit sich umwandeln muß und wird, die *labile*.

Neben anderen, hier nicht zu besprechenden Unterschieden zeigt die *labile* Form die gerade für die analytische Chemie sehr in Betracht

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0080-1 DFG

kommende Eigenschaft, stets eine *höhere Löslichkeit* zu besitzen, als die stabile. —

Die Fällung der Erden als Karbonate kann uns als ein erläuterndes Beispiel für das Gesagte dienen. Der zuerst ausfallende Karbonatniederschlag hat *dieselbe chemische* Zusammensetzung wie der späterhin durch Erwärmen gebildete, aber *ungleiche physikalische* Eigenschaften, denn er ist amorph, während der andere kristallinisch, beim Ca z. B. von der Form des Kalkspats ist. Wir beobachten hier also zwei Spielarten des gleichen Körpers, von denen wir weiter die amorphe in die kristallinische sich umwandeln sehen: die *amorphe* ist die *labile*, die *kristallinische* die *stabile* Modifikation.

Da weiter die *amorphe*, wegen ihrer Labilität, eine *größere Löslichkeit* besitzen muß als die kristallinische, so folgt, daß in der über der *amorphen* Fällung stehenden Flüssigkeit noch eine gewisse Menge Erdmetalljon *gelöst* sein wird. In der Tat kann man sich nach raschem Abfiltrieren der *amorphen* Fällung durch geeignete Reagenzien hiervon überzeugen. Wandelt man jedoch durch längeres Stehenlassen, rascher noch durch Erhitzen, die labile Spielart in die stabile um, so ist, der geringen Löslichkeit der kristallinischen Erdkarbonate entsprechend, im Filtrat der *kristallinischen* Fällung praktisch kein Erdmetalljon durch Reagenzien mehr nachweisbar. Der praktische Zweck der Fällung, die möglichst vollständige Abscheidung des Erdkarbonats, ist *voll* also erst *nach der Umwandlung* erreicht.

---

3. *Natriumphosphat*, PO_4HNa_2, unter Zusatz von etwas 126
Ammoniak fällt neutrales Erdphosphat $(PO_4)_2\overset{II}{M}_3$ als weißen Niederschlag. Beispielsweise:

$$3\,BaCl_2 + 2\,PO_4HNa_2 + 2\,NH_3 = (PO_4)_2Ba_3 + 4\,NaCl + 2\,NH_4Cl$$

Die Niederschläge sind in verdünnten Säuren löslich.

4. *Ammonoxalat*, $C_2O_4(NH_4)_2$, fällt weiße Erdoxalate, $C_2O_4\overset{II}{M}$, 127
in Mineralsäuren löslich, in *Essigsäure unlöslich*.

$$SrCl_2 + C_2O_4(NH_4)_2 = C_2O_4Sr + 2\,NH_4Cl$$
$$Sr^{\cdot\cdot}(Ca^{\cdot\cdot}, Ba^{\cdot\cdot}) + C_2O_4'' = C_2O_4Sr(Ca, Ba).$$

b) *Reaktionen, bei denen sich für Ba, Sr, Ca Gradunterschiede ergeben.*

5. *Schwefelsäure* fällt aus Lösungen von 128
**Baryumverbindungen*: praktisch *völlig unlösliches* weißes *Baryumsulfat*, unlöslich in verdünnten Mineralsäuren.
Strontiumverbindungen: weißes *Strontiumsulfat*, wenig löslich in verdünnten Mineralsäuren, in Wasser etwas löslicher als Baryumsulfat. (1 Tl. SO_4Sr löst sich in 7000 Tl. Wasser.)

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0081-7 DFG

Calciumverbindungen: weißes *Calciumsulfat*, Gips. In verdünnten Säuren etwas leichter löslich als SO_4Ba und SO_4Sr. Viel löslicher in Wasser. (1 Tl. SO_4Ca löst sich in 500 Tl. Wasser.) In *verdünnten* Calciumlösungen entsteht daher mit SO_4H_2 *kein Niederschlag*.

129 6. *Calciumsulfatlösung* (Gipswasser) fällt aus Lösungen von

**Baryumverbindungen*: *sofort weißes Baryumsulfat*. Es entsteht jedoch hierbei stets, auch bei stärkerem Baryumgehalt, nur eine Trübung, keine starke Fällung. Denn die Menge der Abscheidung hängt in diesem Falle ja nicht vom Baryumgehalt der Lösung ab, sondern von dem begrenzten, relativ geringen *Schwefelsäuregehalt* der zugesetzten Gipslösung.

Strontiumverbindungen: *weißes Strontiumsulfat*, jedoch erst *nach einiger Zeit* in Form einer Trübung, entsprechend der größeren Löslichkeit (128) des Strontiumsulfats.

Calciumverbindungen: *keinen Niederschlag*, was ja selbstverständlich.

130 7. *Kaliumchromat*, CrO_4K_2, dessen Lösung mit ein wenig *Essigsäure* versetzt ist, so daß sich ein kleiner Teil Kaliumbichromat, $Cr_2O_7K_2$, gebildet hat, fällt aus Lösungen von

**Baryumverbindungen*: alles Baryum in Form von *gelbem Baryumchromat*, CrO_4Ba; in Wasser und Essigsäure unlöslich, in Mineralsäuren löslich.

Strontiumverbindungen: aus verdünnteren Lösungen *nichts*; aus konzentrierten Lösungen, *erst nach einiger Zeit*, *gelbes Strontiumchromat*, CrO_4Sr.

Calciumverbindungen: auch nach längerer Zeit *nichts*.

131 8. Eine Mischung gleicher Volumina von *Äther* und *Alkohol* löst das feste trockene

Baryumnitrat: nicht,
Strontiumnitrat: nicht,
Calciumnitrat: völlig, nach einigem Stehen.

132 **Reaktionen durch Flammenfärbung.**

Mittels der Schleife eines in ein Glasrohr eingeschmolzenen Platindrahts führt man, nachdem man sich überzeugt hat, daß der Draht *selbst keine Flammenfärbung* hervorruft (andernfalls ist er

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0082-3 DFG

durch Eintauchen in Salzsäure und Ausglühen zu reinigen) kleine Anteile der Chloridverbindungen von Ba, Sr, Ca nacheinander in die Bunsenflamme ein, unter jedesmaligem sorgfältigen Reinigen des Drahts.

Es färben die Flamme

Baryumverbindungen: grün,

Strontiumverbindungen: schön karminrot,

Calciumverbindungen: gelbrot.

Die Reaktion geht rasch vorüber. Es erklärt sich dies daraus, daß die betreffenden Salze in der Glühhitze rasch die Säure verlieren, so daß am Platindraht die Oxyde der Erden zurückbleiben. Diese aber sind zu schwer flüchtig, als daß bei der Temperatur der Bunsenflamme zur Färbung hinreichende Mengen von ihnen verdampfen könnten. *Nach dem Befeuchten des Rückstandes mit Salzsäure, also teilweiser Überführung desselben in Chlorid, läßt sich die Flammenfärbung aber leicht wieder hervorrufen.*

Bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte wässerige Lösungen der 133
Hydroxyde des Baryums und Calciums nennt man *Barytwasser* und *Kalkwasser*. Das Baryumhydroxyd ist viel löslicher in Wasser als das Calciumhydroxyd (bei gewöhnlicher Temperatur lösen 100 g Wasser 3,3 g $Ba(OH)_2$ und nur 0,25 g $Ca(OH)_2$); das Barytwasser wirkt demnach auch, *im gleichen Volum* angewendet, viel stärker als das Kalkwasser.

Beide werden, ihrer Alkalinität wegen, zum Neutralisieren von Säuren benutzt, ferner zum Austreiben von Ammoniak aus seinen Salzen, sowie zum Niederschlagen von schwer löslichen Erden oder Metallhydroxyden aus ihren Verbindungen, z. B.

$$MgCl_2 + Ba(OH)_2 = \underbrace{Mg(OH)_2}_{\text{unlöslich}} + BaCl_2.$$

Häufig verwendet man sie auch zum Nachweis und zur Bestimmung der Kohlensäure, vermöge ihrer Eigentümlichkeit, mit dieser unlösliche Karbonate zu bilden (124).

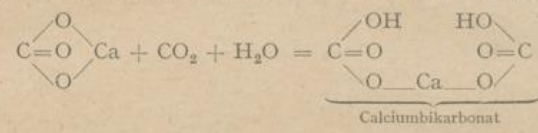
Man entwickele in einem Reagierzylinder Kohlensäure durch 134
Übergießen eines Stückchens Marmor mit etwas Salzsäure und lasse das entwickelte Kohlendioxyd, Kohlensäureanhydrid, CO_2, welches spezifisch schwerer als Luft ist, durch Neigen des Reagierzylinders in einen anderen Zylinder abfließen, der einige Kubikzentimeter klares Barytwasser enthält. Es entsteht alsbald, besonders beim Schütteln des zweiten Zylinders, eine Fällung von Baryumkarbonat.

$$Ba(OH)_2 + CO_2 = CO_3Ba + H_2O.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0083-8 DFG

Die Exspirationsluft besteht bekanntlich zu einem großen Teil aus Kohlensäure. Man überzeuge sich davon, indem man mittels eines Glasröhrchens durch klares Barytwasser hindurch ausatmet. — Durch Schütteln eines *abgemessenen* größeren Volums Luft mit einem *abgemessenen* Volum Barytwasser und Bestimmung der Menge des sich unlöslich abscheidenden Baryumkarbonates kann man den Kohlensäuregehalt der Luft in Wohnräumen ermitteln. — Der natürliche Kohlensäuregehalt der freien Atmosphäre ist nur klein und recht konstant (etwa $^1/_{20}$ Volumprozent); durch eine solche Kohlensäurebestimmung erhält man daher hygienisch sehr wichtige Aufschlüsse über die Luftverunreinigung und die Ventilationsgröße des betreffenden Wohnraumes.

135 Man leite aus einem Kohlensäure-Entwicklungsapparate langsam Kohlensäure in klares Kalkwasser ein. Es fällt zuerst Calciumkarbonat unlöslich aus; bei weiterem Durchleiten der Kohlensäure löst sich dasselbe allmählich vollständig wieder auf. In der *Lösung* befindet sich jetzt das saure Salz „*Calciumbikarbonat*", $(CO_3H)_2Ca$.



Das im gewöhnlichen *Brunnenwasser* und in den natürlichen *Mineralwässern* vorhandene *Calcium* und *Magnesium* (ebenso in den Mineralquellen das Eisen, Lithium, Mangan usw.) befindet sich zum großen Teile in der Form von sog. *Bikarbonaten*, sauren Karbonaten (7) in Lösung. Werden solche Wässer erhitzt, so zerlegen sich die Bikarbonate, Kohlensäure entweicht und die *normalen Karbonate fallen als unlöslicher Niederschlag aus.*

Man führe den Versuch aus.

Den Gesamtgehalt eines Gebrauchswassers an Calcium- und Magnesiumverbindungen bezeichnet man summarisch als die „*Härte*" des betreffenden Wassers. Der Anteil an der Gesamthärte, der auf *Bikarbonate* fällt, wird der eben besprochenen leichten Zersetzlichkeit der Bikarbonate wegen als „*vorübergehende*" oder „*temporäre*" *Härte* bezeichnet; der durch Kochen nicht entfernbare Anteil, hauptsächlich die in Form von Sulfaten und Chloriden vorhandene Calcium- und Magnesiummenge, heißt „*bleibende*" oder „*permanente*" *Härte*.

Solche Härtebestimmungen der Gebrauchswässer werden vielfach zu technischen und auch zu hygienischen Zwecken ausgeführt.

Magnesium. Mg. 24,3.

Magnesiumverbindungen in der Heilkunde: Von Verbindungen des Magnesiums findet in erster Linie das *Sulfat*, $SO_4Mg \cdot 7\,H_2O$, das „*Bittersalz*" (Magnesium sulfuricum), künstlich dargestellt sowie als Hauptbestandteil der natürlichen „*Bitterwässer*", als Laxans Anwendung. Weiter dienen zu *innerlichem* Gebrauche das *basische*

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0084-4 DFG

Karbonat, $4\,CO_3Mg \cdot Mg(OH)_2 + 6\,H_2O$ (Magnesium carbonicum (siehe Versuch 139), und das *Oxyd*, MgO, die „*gebrannte Magnesia*" (Magnesia usta).

Versuchsmaterial: *Magnesiumsulfat*, $SO_4Mg + 7\,H_2O$, (Bittersalz). Man löse 5 g zu 100 cc auf.

Reaktionen auf Magnesium.

1. *Ammoniak* fällt aus Magnesiumlösungen bei *Abwesenheit von Ammonsalzen* weißes *Magnesiumhydroxyd*, $Mg(OH)_2$, jedoch nur ungefähr die Hälfte des vorhandenen Magnesiums. Setzt man dann Ammonchlorid hinzu, so löst sich die Fällung auf; enthielt die Lösung *vorher* schon *Ammonchlorid* oder überhaupt ein Ammonsalz, so tritt von vornherein *keine Fällung* ein. 136

Dissoziationsrückgang schwacher Basen und Säuren durch Neutralsalze der gleichen Base oder Säure. 137

Eine mit *Ammonchlorid* oder einem anderen *Ammonsalz* versetzte *Ammoniaklösung* fällt aus einer Magnesiumlösung deswegen kein Magnesiumhydroxyd, weil in ihr infolge des Zusatzes von Ammonsalz *zu wenig Hydroxyljon* mehr vorhanden ist, als daß sich der Vorgang

$$Mg^{\cdot\cdot} + 2\,OH' = Mg(OH)_2$$

vollziehen könnte.

In wässerigem Ammoniak besteht nämlich zwischen undissoziiertem Ammonhydroxyd und dessen Jonen das Gleichgewicht

$$\underset{a}{NH_4^{\cdot}} + \underset{b}{OH'} \rightleftharpoons \underset{c}{NH_4OH}$$

mit den im Gleichgewicht sich einstellenden Konzentrationen a, b, c, und es gilt nach dem Massenwirkungsgesetz die Beziehung

$$\frac{a \cdot b}{c} = K. \qquad (1)$$

Hier ist, weil Ammonhydroxyd an und für sich nur wenig in Jonen zerfallen ist, das Produkt $a \cdot b$ klein, c hingegen groß.

Wird nun noch ein Ammonsalz, z. B. NH_4Cl, zugeführt, so bedeutet dies, da Neutralsalze fast völlig in ihre Jonen zerfallen sind, eine starke Zufuhr von $NH_4^{\cdot}$ Jon, also eine starke Vermehrung der Konzentration a. Zur Aufrechterhaltung der Konstanz der linken Seite des Ausdrucks (1) muß deshalb b stark zurückgehen, es muß, indem sich fast undissoziiertes Ammoniumhydroxyd bildet, das *Hydroxyljon fast ganz verschwinden*.

Eine so geringe Menge von Hydroxyljon vermag aber kein $Mg(OH)_2$ mehr zur *Ausscheidung* zu bringen, denn die minimalen Mengen $Mg(OH)_2$, die sich bilden, bleiben *unterhalb* der Löslichkeitsgrenze des $Mg(OH)_2$: sie wirkt also nicht mehr fällend auf Magnesium.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0085-0 DFG

Daß weiter aus einer Magnesiumlösung *ohne Zusatz von Ammonsalz* Ammoniak, wie wir oben sahen, nur ungefähr die *Hälfte des Magnesiums* ausfällt, erklärt sich folgendermaßen:

Zunächst verbindet sich das Hydroxyljon des Ammoniumhydroxyds mit dem Magnesiumjon wie gewöhnlich zu ausfallendem $Mg(OH)_2$. Sobald aber durch das Spiel der Reaktion

$$MgCl_2 + 2\,NH_4OH = Mg(OH)_2 + 2\,NH_4Cl$$

eine genügende Menge Ammonsalz in der Lösung sich angesammelt hat, dann geht in der eben dargelegten Weise durch die Wirkung des $NH_4^{\cdot}$ die Dissoziation des weiter hinzukommenden NH_4OH zurück und die weitere Fällung des $Mg(OH)_2$ hört damit auf.

Die besprochene Erscheinung des Dissoziationsrückganges durch Neutralsalze tritt aber nicht nur in Lösungen schwacher Basen ein, sondern auch bei *schwachen Säuren*, so bei *Essigsäure* nach Zusatz von neutralem *Natriumacetat*. Wir können daher den allgemeinen Satz aussprechen:

Der Grad der elektrolytischen Dissoziation, der Jonenspaltung schwacher Säuren und schwacher Basen wird durch Zusatz eines Neutralsalzes der fraglichen Säure bzw. Base stets herabgedrückt.

Von diesem Satz wird in der Analyse, besonders der quantitativen, öfters Gebrauch gemacht, denn man hat es dadurch in der Hand, bei schwachen Basen oder schwachen Säuren die Alkalinität bzw. die Acidität *sehr herunterzusetzen*, aber doch immer so, daß die betreffende Lösung den alkalischen bzw. sauren Charakter niemals verliert.

Zur Veranschaulichung des Einflusses eines neutralen Ammonsalzes auf die Dissoziation des NH_4OH stelle man noch folgenden Versuch an:

138 Man verdünne einige Tropfen Ammon mit etwa 20 cc Wasser und setze 1—2 Tropfen einer verdünnten Lösung von *Phenolphtalein* hinzu. Die Flüssigkeit *rötet* sich stark: *Phenolphtalein ist ein Reagenz auf Hydroxyljon.* (Man überzeuge sich davon, daß die gleiche Rötung mit Lösungen von NaOH, $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ usf. eintritt.)

Die rote, schwach ammoniakalische Flüssigkeit teile man in zwei Teile; einer bleibt zum Vergleich stehen, zum andern setze man Ammonchloridlösung. In diesem letzteren Teil verschwinden die Hydroxyljonen fast ganz und mit ihnen verschwindet auch die Rötung der Lösung ganz oder zum großen Teil.

Alle diese Überlegungen gelten aber nur für *schwache, nicht für starke Basen und Säuren*, denn diese sind an und für sich bereits so *stark dissoziiert* (bis zu 90%, vgl. hierzu 53), daß ein durch zugesetztes Neutralsalz hervorgerufener Dissoziationsrückgang keine nennenswerte Verminderung des Jonengehalts ihrer Lösungen bewirken kann.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0086-5 DFG

Der ganze eben erläuterte Vorgang liefert einen sehr lehrreichen Einblick in die Anwendung der Theorie der elektrolytischen Dissoziation wie des alle chemischen Vorgänge beherrschenden Massenwirkungsgesetzes.

2. *Natriumkarbonat* gibt in der Lösung der Magnesiumsalze 139
einen weißen Niederschlag von *Magnesiumkarbonat*, meist *basisches* Magnesiumkarbonat.

$$SO_4Mg + CO_3Na_2 = CO_3Mg + SO_4Na_2.$$

Der Niederschlag ist löslich in Chlorammonium, NH_4Cl; er entsteht deshalb *nicht*, wenn der Lösung des Magnesiumsalzes vor dem Zusatz des Natriumkarbonats Chlorammonium zugefügt war.

*3. *Ammonkarbonat* fällt aus Magnesiumsalzlösung, *der Ammon-* 140
chlorid zugesetzt ist, keinen Niederschlag aus.

Die Reaktion ist wichtig, weil auf ihr die Trennung des Magnesiums von den anderen Gliedern der Erdgruppe, dem Calcium, Strontium, Baryum, beruht, welche alle durch $CO_3(NH_4)_2$ gefällt werden (124). Man beachte jedoch, daß die Verhinderung der Fällung des CO_3Mg durch NH_4Cl keine absolute ist; sie ist vielmehr nur eine Verzögerung. Denn nach längerem Stehen beginnt, bei verdünnten Lösungen nach längerer, bei konzentrierten nach kürzerer Zeit, das Magnesium sich trotzdem abzuscheiden, meist als schwerlösliches kristallinisches Doppelsalz *Magnesiumammoniumkarbonat*,

$$(CO_3)_2Mg(NH_4)_2 + 4\,aq.$$

4. *Baryumhydroxyd* $Ba(OH)_2$, fällt, falls *Ammonsalze nicht* 141
vorhanden sind, das Magnesium fast quantitativ als $Mg(OH)_2$ aus.

$$MgCl_2 + Ba(OH)_2 = Mg(OH)_2 + BaCl_2$$
$$Mg^{\cdot\cdot} + 2\,OH' = Mg(OH)_2.$$

Man führe die Reaktion mit einer Magnesium*chlorid*lösung aus, nicht mit SO_4Mg, der gleichzeitigen Fällung von SO_4Ba wegen. — Diese Reaktion ist wichtig, denn auf ihr beruht eine häufig angewendete *Trennung des Magnesiums von den Alkalien.*

*5. Setzt man zu einer Magnesiumlösung zuerst Chlorammo- 142
nium, dann freies Ammoniak und fügt der alsdann noch *klargebliebenen* Flüssigkeit tropfenweise eine Lösung von *Natriumphosphat* hinzu, so fällt ein schwerer *kristallinischer* Niederschlag von *Ammoniummagnesiumphosphat.* (*Charakteristische Reaktion des Magnesiums.*) (Vgl. über die Phosphate der anderen Erden 126.)

$$SO_4Mg + NH_3 + PO_4Na_2H = PO_4MgNH_4 + SO_4Na_2.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0087-1 DFG

V. Gruppe der Metalle der Alkalien Na, K, (Li) [NH_4].

Die Metalle der Alkalien sind alle silberweiße Leichtmetalle (Dichte: Li 0,59; Na 0,97; K 0,86), von großer, mit dem Atomgewicht ansteigender Neigung zum Übergang in den Jonenzustand, daher *schon aus Wasser* den Wasserstoff unter Bildung von Hydroxyden MOH verdrängend.

Die Metalle der Alkalien sind sämtlich *einwertig*. Als Typen für die Zusammensetzung ihrer Verbindungen mögen dienen:

NaOH	NaCl	$SO_2{}^{ONa}_{ONa}$
Natriumhydroxyd.	Natriumchlorid.	Natriumsulfat. „Glaubersalz"

Alle Glieder der Gruppe gehören zur gleichen natürlichen Familie des periodischen Systems (siehe Anhang). Ihre analytischen Reaktionen sind wenig zahlreich.

Salze der Alkalimetalle in der Heilkunde: Natrium- bzw. Kaliumsalze der verschiedensten Säuren werden ständig in großem Umfang in der Heilkunde *innerlich* verwendet, aber in den meisten Fällen ist es *nicht das Alkalimetall*, sondern das in den Salzen vorhandene *Säurejon*, dem die spezifische Heilwirkung zukommt.

Die Wirkung des *Natriumchlorids*, NaCl (Natrium chloratum), das umfangreiche *innerliche* Anwendung findet — man denke nur an die zahlreichen kochsalzführenden natürlichen Mineralquellen —, ebenso die des *Natriumsulfats*, SO_4Na_2, in künstlichem Präparat (Natrium sulfuricum) und in natürlichen Glaubersalzwässern, ist auch weniger eine spezifische, als vielmehr eine, auf osmotische Änderungen in den Körpersäften hinauslaufende, allgemeine „Salzwirkung". So beruht z. B. die abführende Wirkung des Natriumsulfats, SO_4Na_2 (und ebenso des SO_4Mg), in erster Linie auf der schweren Resorbierbarkeit dieser Salze durch die Darmschleimhaut. Infolgedessen halten sie das zu ihrer Lösung erforderliche Wasser im Darm zurück, so daß der Darminhalt flüssig abgeht.

Natrium. Na. 23,0.

Vorkommen. Sehr verbreitet. Silikate: *Feldspate* u. a. *Kryolith* $3\,NaF \cdot AlF_3$. *Steinsalz, Seesalz* NaCl. *Chilesalpeter* $NaNO_3$. *Borax* $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$ u. a. m.

Versuchsmaterial: *Natriumchlorid* (*Kochsalz*), NaCl.

Reaktionen auf Natrium.

143 *1. Man versetze eine ziemlich konzentrierte Lösung von Natriumchlorid mit einer Lösung von *Kaliumpyroantimoniat*; *es entsteht*, besonders beim Reiben der inneren Gefäßwand mit einem Glasstab, eine *kristallinische* schwere, weiße Fällung von *Natriumpyroantimoniat*, $Sb_2O_7H_2Na_2$.

$$Sb_2O_7H_2K_2 + 2\,NaCl = \underbrace{Sb_2O_7H_2Na_2}_{\text{Niederschlag}} + 2\,KCl.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0088-7 DFG

Die Reaktion tritt eindeutig nur ein in neutralen oder mit KOH schwach alkalisch gemachten Lösungen; in *sauren* Lösungen fällt, auch bei Abwesenheit von Natriumverbindungen, weiße *amorphe* Antimonsäure.

Ebenso treten Fällungen ein, wenn *andere* Metalle als Alkalien vorhanden sind; eine derartig auf Natrium zu prüfende Flüssigkeit muß daher vorher *von allen Metallen mit Ausnahme der Alkalimetalle befreit* worden sein.

Die richtige Ausführung der Reaktion bereitet überhaupt einige Schwierigkeiten, insonderheit ist auf die Darstellung einer brauchbaren *Kaliumpyroantimoniatlösung* sorgfältig zu achten. Man erhitze zu diesem Zweck *einige Dezigramme* Kaliumpyroantimoniat mit etwa 15 cc Wasser und einigen Tropfen einer konzentrierten *Kalilauge* (nicht NaOH) kurze Zeit zum Sieden. Die Lösung, in der noch festes Salz verblieben sein muß, wird durch Einstellen in Wasser *völlig abgekühlt* und *klar abfiltriert*.

Am besten führt man die Reaktion in einem auf eine schwarze Unterlage gestellten Uhrglas aus. Das ausfallende Natriumsalz setzt sich *fest kristallinisch an*, bzw. fühlt sich mit dem Glasstabe *sandig* an. *Nur wenn man dies erzielt, ist der Ausfall der Reaktion für die Anwesenheit von Natrium beweisend.*

2. Man führe eine Probe festes Natriumchlorid am Platindraht 14
in die äußere Flamme eines Bunsenbrenners. Die Flamme färbt sich intensiv gelb.

Im Spektroskop zeigt die Natriumflamme eine einzige scharf begrenzte Linie im gelben Teile des Spektrums. Dieser Nachweis des Natriums ist die schärfste analytische Reaktion, welche wir besitzen. Bei genügender Sorgfalt läßt sich auf diese Weise der dreimillionste Teil eines Milligramms Natrium noch nachweisen.

Diese große Empfindlichkeit der Reaktion hat ihre Nachteile. Denn man findet deswegen mit ihr überall Natrium, da es überall in diesen entfernten Spuren vorhanden ist. Für die gewöhnliche Analyse ist die Flammenreaktion daher nicht brauchbar und man muß sich schon an die Reaktion 143 halten.

Kalium. K. 39,1.

Vorkommen. In Silikaten, im *Kalifeldspat* (*Orthoklas*) $KAlSi_3O_8$ u. a. In Staßfurter Abraumsalzen als *Sylvin* KCl; *Karnallit* $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$; *Kainit* $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3\,H_2O$ u. a.

Reaktionen auf Kalium.

Versuchsmaterial: *Kaliumnitrat* (*Kalisalpeter*), NO_3K.

Man versetze ein wenig der nicht zu verdünnten Lösung des Kaliumnitrats mit

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0089-6 DFG

145 *1. einer gesättigten Lösung von *Natriumbitartrat*, $C_4H_4O_6{}^{H}_{Na}$; es entsteht durch einfachen Umsatz ein weißer kristallinischer Niederschlag von *Kaliumbitartrat*, $C_4H_4O_6{}^{H}_{K}$ (Weinstein, saures weinsaures Kalium).

$$C_4H_5O_6Na + KCl = C_4H_5O_6K + NaCl.$$
$$C_4H_4O_6H' + K^{\cdot} = C_4H_4O_6HK.$$

Die Natriumbitartratlösung stellt man sich so her, daß man etwa 10 cc einer mäßig konzentrierten Weinsäurelösung in zwei Probierzylinder zu gleichen Volumteilen verteilt, den einen Teil mit Natronlauge völlig neutralisiert, d. h. so lange damit versetzt, bis ein völlig eingeworfenes Stückchen Lackmuspapier in Blau umschlägt und alsdann den nicht neutralisierten Teil der Weinsäurelösung hinzufügt.

$$C_4H_4O_6{}^{Na}_{Na} + C_4H_4O_6{}^{H}_{H} = 2\,C_4H_4O_6{}^{H}_{Na}.$$

146 *2. einer wässerigen Lösung von *Überchlorsäure*, Perchlorsäure, ClO_4H, *im Überschuß*. Es entsteht, auch in recht verdünnten Lösungen von Kaliumsalzen, ein weißer kristallinischer Niederschlag von sehr schwerlöslichem *Kaliumperchlorat*.

$$ClO_4H + KCl = ClO_4K + HCl.$$
$$ClO_4' + K^{\cdot} = ClO_4K.$$

147 3. Man führe eine Probe festen Salpeter, NO_3K, am „*reinglühenden*" Platindraht in die Bunsenflamme. Die Flamme färbt sich *violett*.

Ist gleichzeitig zufällig etwas Natrium vorhanden, so verdeckt die intensive gelbe Färbung des Natriums die Farbe der Kaliumflamme. Man betrachte in diesem Falle die Flamme durch ein *blaues Glas* (Kobaltglas). Die gelbe Färbung verschwindet und die Flamme erscheint intensiv *rot*.

Im Spektroskop zeigt die Kaliumflamme zwei Linien, eine im roten, eine im indigoblauen Teile des Spektrums. Der Nachweis des Kaliums ist weniger scharf als der des Natriums; im günstigsten Falle läßt sich ein tausendstel Milligramm Kalium eben noch erkennen.

148 **Löslichkeitsverminderung schwerlöslicher Niederschläge.**

In (146) wurde vorgeschrieben, die Fällung des Kaliums durch Perchlorsäure mittels eines Überschusses von Perchlorsäure zu vollziehen. In der Tat wird hierdurch die Löslichkeit des praktisch durchaus nicht unlöslichen Kaliumperchlorats (100 g Wasser lösen bei 0° 0,07 g, bei 15° 1,54 g ClO_4K) *wesentlich vermindert*. Dadurch

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0090-1 DFG

wird die Reaktion verfeinert und erst analytisch brauchbar gemacht. Man überzeuge sich hiervon durch die Anstellung nachfolgenden Versuches:

Aus etwa 3 g Salpeter fälle man kalt mittels überschüssiger Überchlorsäure Kaliumperchlorat. Nach einer Viertelstunde wird das abgeschiedene Salz abfiltriert und so lange gewaschen, jedesmal mit *kleinen Mengen* Wasser, bis das ablaufende Wasser nicht mehr sauer reagiert.

Alsdann bringt man den Filterinhalt in ein Kölbchen, übergießt ihn mit 25 cc Wasser, verkorkt das Kölbchen und läßt das Ganze *unter häufigem* Umschütteln einige Stunden lang stehen. Man filtriert die Flüssigkeit ab und versetzt das klare, eine bei der herrschenden Temperatur gesättigte Lösung von ClO_4K darstellende Filtrat mit Überchlorsäure. Es wird eine *Abscheidung von Kaliumperchlorat* eintreten.

Die Erklärung für diese an und für sich sehr merkwürdige Erscheinung geben uns wiederum, wie in (137), die Sätze vom chemischen Gleichgewicht (105). In der gesättigten Lösung des ClO_4K ist dieses als Neutralsalz sehr weit in seine Jonen zerfallen (53) und nur zum kleinsten Teil als unzerfallene Molekel vorhanden. In der Lösung besteht somit das Gleichgewicht

$$\underset{a}{K^{\cdot}} + \underset{b}{ClO_4'} \rightleftharpoons \underset{c}{ClO_4K}$$

mit den Konzentrationen a, b, c der einzelnen Bestandteile, und weiter nach dem Massenwirkungsgesetz (105) zwischen den betreffenden Konzentrationen die Beziehung

$$a \cdot b = c\,K. \qquad (\alpha)$$

Da c, der Gehalt an unzerfallenem Salz in der Volumeneinheit, sehr *klein* ist, und außerdem, der konstanten Löslichkeit des Salzes entsprechend, als *konstant* (für eine bestimmte Temperatur) angesehen werden kann, so kann Gl. (α) ersetzt werden durch

$$a \cdot b = K', \qquad (\beta)$$

wo die neue Konstante $K' = c \cdot K$ ist.

In Worten: in einer solchen *gesättigten* Salzlösung ist bei bestimmter Temperatur das Produkt der *Jonenkonzentrationen eine Konstante.*

Dieses Produkt bezeichnet man auch kurz als „*Löslichkeitsprodukt*". Man kann also sagen: *In jeder gesättigten Lösung eines Salzes hat bei bestimmter Temperatur das Löslichkeitsprodukt einen bestimmten, sich unter allen Umständen gleichbleibenden Wert.*

Kommt nun zu dieser Lösung neues ClO_4' Jon in Form der nachher zugesetzten Überchlorsäurelösung hinzu, so erhöht sich dadurch die Konzentration b, etwa auf $b + b'$. Damit nun der Wert der Konstanten K' unverändert bestehen bleiben kann, muß gelten:

$$a' \cdot (b + b') = K', \qquad (\gamma)$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0091-7 DFG

wo aber jetzt a′ bedeutend kleiner sein muß als a. In Worten: die Konzentration des *Kaliumjons* muß stark *abnehmen*, und dies kann nur dadurch geschehen, daß aus der gesättigten Lösung *festes Kaliumperchlorat* sich *ausscheidet*. —

Dieses gilt natürlich nicht nur für den betrachteten speziellen Fall. Bereits in (16) wurde vorgeschrieben, die Fällung des Bleisulfats mit einem Überschuß von Schwefelsäure zu bewerkstelligen. Nur dadurch wird nämlich die Löslichkeit des an und für sich in Wasser etwas löslichen Bleisulfats so verringert, daß auch kleine Bleimengen durch die Reaktion noch ausgeschieden, d. h. nachweisbar werden. Und so in vielen anderen Fällen.

Wir können daher den allgemeinen Satz aussprechen:

Die Löslichkeit eines schwerlöslichen Niederschlags wird verringert, wenn der Fällungsflüssigkeit ein Überschuß desjenigen Jons zugeführt wird, das die Fällung bewirkt.

Hieraus ergibt sich dann die praktische Regel — die allerdings meist schon ohne weiteres befolgt wird —, alle *Fällungen* in der Analyse mit einem *Überschuß des Fällungsmittels* zu vollziehen. Je größer dieser Überschuß, desto geringer wird im allgemeinen die Löslichkeit des Niederschlags. In der analytischen Praxis genügt jedoch für gewöhnlich bereits ein *geringer Überschuß*. Denn alle zu analytischen Reaktionen überhaupt brauchbaren Niederschläge müssen von vornherein schon sehr schwerlöslich sein. Sie besitzen also auch ein absolut nur sehr kleines Löslichkeitsprodukt, und ein *geringfügiger* Zusatz desselben Jons muß, wie sich aus obigen Gleichungen leicht ergibt, in diesem Falle schon eine *weitgehende Löslichkeitsverminderung* hervorrufen.

Eine Ausnahme erleidet obiger Satz und die daraus abgeleitete Regel allerdings, wenn der Überschuß des Fällungsmittels mit dem gefällten Niederschlag eine *neue komplexe, löslichere* Verbindung einzugehen vermag. Dann bewirkt der Überschuß gerade das Gegenteil, nämlich eine Löslichkeits*vermehrung* des Niederschlags. Auch solche Fälle kommen vor, und man muß sie genau kennen und diese Sachlage berücksichtigen, um besonders in der *quantitativen Analyse* brauchbare Resultate zu erlangen.

Bei der ganzen „*Löslichkeitsverminderung schwerlöslicher Niederschläge*" durch Zusätze handelt es sich aber immer nur um Zusätze der *gleichen Jonenart*, wie sie im Niederschlage vorkommt. Ein Zusatz *fremder*, also andere Jonen enthaltender Salze, in unserem Beispiele etwa von Natriumnitrat zur Kaliumperchloratfällung, hat *keinen Einfluß* und kann nach obigen Darlegungen auch keinen haben.

Ammonium. NH_4. 18,0.

Die Verbindungen des Ammoniums zeigen in ihrem Verhalten große Ähnlichkeit mit den Verbindungen der Alkalimetalle, insonderheit des Kaliums, und sollen daher im Anschlusse an diese behandelt werden.

Charakteristisch für alle Ammoniumsalze ist die leichte Verflüchtigung und Zersetzung derselben in der Hitze. Die Ammoniumsalze

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0092-2 DFG

und flüchtigen Säuren sublimieren beim Glühen meist ohne äußerlich wahrnehmbare Zersetzung (siehe Versuch 149); diejenigen mit nicht flüchtigen Säuren und mit sauerstoffreichen Säuren spalten beim Glühen Ammoniak bzw. Zersetzungsprodukte des letzteren ab.

Ammoniumverbindungen in der Heilkunde: In der Medizin wird die wässerige Lösung des freien *Ammoniaks*, NH_3, der *Salmiakgeist* (Liquor Ammonii caustici, 10% NH_3 enthaltend) teils *äußerlich*, teils auch, in geringer Dosis, mit Zusätzen, z. B. als Liquor Ammonii anisatus, *innerlich* benützt. Ebenfalls finden *innerlich* Verwendung das *Chlorid* des Ammoniums, der „*Salmiak*", NH_4Cl (Ammonium chloratum); das *Karbonat*, NH_4HCO_3 (Ammonium carbonicum); das *Acetat* (in wässeriger Lösung als Liquor Ammonii acetici) usw.

Versuchsmaterial: *Ammoniumchlorid* (*Salmiak*), NH_4Cl.

1. Ammoniumchlorid, im trockenen Glasröhrchen über der Bunsenflamme erhitzt, *sublimiert* ohne zu schmelzen. 149

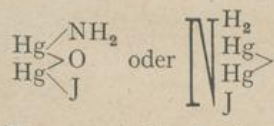
*2. Man erhitze ein wenig der Chlorammoniumlösung mit einer Lösung von *Natriumhydroxyd* (NaOH) im Probierröhrchen. Es entwickelt sich freies Ammoniak, NH_3. 150

$$NH_4Cl + NaOH = NH_3 + NaCl + H_2O.$$

Dasselbe ist erkenntlich am *stechenden Geruch*; die Dämpfe *bläuen* gerötetes *feuchtes Lackmuspapier*, und beim Annähern eines mit mäßig verdünnter Salzsäure befeuchteten Glasstabes an die Mündung des Probierröhrchens bilden sich um den Stab *weiße Nebel von Chlorammonium*.

*3. Auf sehr geringe Mengen Ammoniak prüft man mit *Nesslers Reagenz*, einer mit Natriumhydroxyd versetzten Lösung von Quecksilberjodid, HgJ_2, in Jodkalium (37). 151

Es entsteht bei Anwesenheit von Ammoniak (bis zu einer Menge von $^5/_{100}$ Milligramm im Liter hinab) ein gelbroter Niederschlag oder wenigstens eine gelbe Färbung durch Bildung einer unlöslichen Quecksilberamidverbindung Hg_2ONH_2J (Analogon siehe 35).



oder

O, Oxydimerkuriammoniumjodid.

Man vermische in einem Becherglase *einen* Tropfen der als Reagenz benutzten Chlorammoniumlösung mit etwa 250 cc Wasser und beobachte in der so erhaltenen, etwa 5 mg NH_3 im Liter

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0093-8 DFG

enthaltenden Flüssigkeit die nach *Zusatz einiger cc Nesslers Reagenz* (nicht bloß einiger Tropfen) eintretende Reaktion.

Für die gewöhnliche Praxis des Laboratoriums ist die Reaktion aber durchgängig zu fein, denn die meisten Chemikalien nehmen aus der Laboratoriumsluft entfernte Spuren von Ammoniak auf.

Die Neßlersche Lösung dient hauptsächlich zur *hygienischen Prüfung* des Trinkwassers. Wasser, in dem sich mittels derselben Ammoniak deutlich nachweisen läßt, ist verdächtig, jauchigen Zuflüssen ausgesetzt zu sein, und daher als Trinkwasser zu beanstanden.

Man prüfe mit ihr das Wasserleitungswasser (250 cc) auf NH_3-gehalt.

152 **Säuren.**

Vorbemerkung.

Die Reaktionen auf Säuren in Lösungen sind *Reaktionen auf ihre spezifischen Anionen*, denn alle Säuren haben ja als gemeinschaftliches Kation das Wasserstoffjon H' (vgl. 52). Nur wenige Säureanionen sind *elementarer* Natur, so die Anionen der Halogenwasserstoffsäuren, Cl', Br', J'; die meisten Anionen sind *zusammengesetzt*, sauerstoffhaltig, wie die Anionen der Salpetersäure und Schwefelsäure, NO_3' und SO_4''.

Liegt ein Säureanion nicht in Form der freien Säure, sondern als *Salz* vor, so finden wir *nicht immer die gleiche Unabhängigkeit der Reaktionen* von dem anderen Bestandteil des Salzes, wie wir sie bei den Reaktionen auf die *Metalle*, die Kationen, beobachtet haben (vgl. 51).

Die Reaktionen auf Säuren werden allerdings *nicht beeinträchtigt*, sofern der positive Bestandteil des Salzes, das Metall, zu den *Alkalimetallen* gehört. In anderen Fällen, besonders bei Salzen mit *Schwermetallen*, treten aber unter Umständen *Störungen* ein.

Daher pflegt man zur Prüfung auf Säuren die vorhandenen Schwermetalle wegzuschaffen und die Säuren an ein Alkalimetall, etwa Natrium, zu „binden". Man erhitzt zu diesem Zweck das Salz oder seine Lösung mit überschüssigem Natriumkarbonat; die Schwermetalle scheiden in Form unlöslicher Karbonate oder Hydroxyde aus der Lösung aus und im Filtrat finden sich die vorhandenen *Säureanionen in Form von Natriumsalzen.* —

Bei den nachstehend vorgeschriebenen Versuchen sind aus obigem Grunde als Versuchsmaterial von vornherein stets *Alkalisalze* der betreffenden Säuren gewählt worden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0094-4 DFG

Säuren des Schwefels.

Schwefelsäure, SO_4H_2 und **Sulfate,** $SO_4\overset{I}{M}_2$.

Sulfatjon SO_4''

Versuchsmaterial: *Natriumsulfat* (*Glaubersalz*),

$SO_4Na_2 + 10\,H_2O$.

*Eine verdünnte Lösung von Natriumsulfat wird mit *Salzsäure* 153
stark angesäuert und mit *Baryumchlorid* versetzt. Weißer, in allen Säuren unlöslicher, pulveriger Niederschlag von *Baryumsulfat*.

$$SO_4Na_2 + BaCl_2 = SO_4Ba + 2\,NaCl.$$
$$SO_4'' + Ba^{\cdot\cdot} = SO_4Ba.$$

(Umkehrung von Versuch 128.)

Die Reaktion genügt zum Nachweis der Schwefelsäure in allen Fällen; nur achte man darauf, daß die Reaktion der zu prüfenden Flüssigkeit *stark sauer* sei oder daß *stark angesäuert* werde. Aus *neutralen* oder gar alkalischen Flüssigkeiten fällt Chlorbaryum nämlich Niederschläge der verschiedensten Art.

Der einzige Baryumniederschlag, der in Säuren unlöslich ist, wie das Baryumsulfat, ist das aus Kieselfluorwasserstoffsäure SiF_6H_2 (oder deren Salzen) mit Baryumsalzen sich bildende *Baryumsilikofluorid* SiF_6Ba. Eine Verwechslung dieses nur *in seltenen Fällen* zu beobachtenden Niederschlags mit Baryumsulfat ist jedoch leicht zu vermeiden. Das Baryumsalz des Kieselfluorwasserstoffs stellt, unter dem Mikroskop betrachtet, gut ausgebildete, größere Kristalle dar, während das Baryumsulfat als ein sehr feiner, körniger Niederschlag ohne kristallinische Struktur erscheint.

Schweflige Säure, SO_3H_2 und **Sulfite,** $SO_3\overset{I}{M}_2$.

Sulfitjon SO_3''.

Wie die Schwefelsäure ist auch die Schwefligsäure eine zweibasische Säure; sie bildet daher zwei Reihen Salze, die *primären Sulfite*, $SO_3H\overset{I}{M}$, auch saure schwefligsaure Salze genannt, und die sekundären Sulfite, $SO_3\overset{I}{M}_2$, auch als neutrale schwefligsaure Salze bezeichnet. Die Schwefligsäure, SO_3H_2, existiert nur in wässeriger Lösung. Versucht man sie aus derselben zu isolieren, so zerfällt sie in Wasser und das bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige *Anhydrid der schwefligen Säure*, SO_2.

Versuchsmaterial: *Natriumsulfit*, SO_3Na_2.

1. Die Lösung des Salzes wird mit verdünnter Schwefelsäure 154
im Überschuß versetzt. Es entwickelt sich, besonders beim

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0095-0 DFG

Erwärmen, *Schwefligsäureanhydrid*, SO_2, charakterisiert durch den bekannten erstickenden Geruch des verbrennenden Schwefels.

$$SO_3Na_2 + SO_4H_2 = SO_4Na_2 + H_2O + SO_2$$
$$SO_3'' + 2\,H\cdot = H_2O + SO_2.$$

155 2. Die schweflige Säure SO_3H_2 geht sehr leicht durch Oxydation in Schwefelsäure SO_4H_2 über. Schon der Sauerstoff der Luft bewirkt diese Oxydation, und daher kommt es, daß Lösungen von freier Schwefligsäure sowie von Sulfiten nach kurzer Zeit mehr oder weniger Schwefelsäure bzw. Sulfate enthalten.

Benutzt man nun zur Oxydation der schwefligen Säure *gefärbte* Substanzen, die bei der eigenen Reduktion in *farblose* oder *anders gefärbte* Körper übergehen, so lassen sich dadurch diese Oxydations- bzw. Reduktionserscheinungen *sichtbar* machen. Hierauf beruhen die wichtigsten Reaktionen der schwefligen Säure.

Man versetze die Lösung des Natriumsulfits

a) mit angesäuerter Jodlösung (einer Lösung von freiem Jod in wässeriger Jodkaliumlösung). Die braune Jodlösung wird unter Bildung von Schwefelsäure farblos.

$$J_2 + SO_3H_2 + H_2O = 2\,JH + SO_4H_2.$$

b) mit angesäuerter Kaliumpermanganatlösung. Unter Bildung von Schwefelsäure einerseits, farblosem Manganoxydulsalz anderseits verschwindet die rote Farbe des Permanganats.

$$2\,MnO_4K + 5\,SO_2 + 2\,H_2O = SO_4K_2 + 2\,SO_4Mn + 2\,SO_4H_2,$$

oder, wenn man des besseren Überblicks halber, lediglich die *Anhydride* der reagierenden Säuren in Betracht zieht:

$$Mn_2O_7 + 5\,SO_2 = 2\,MnO + 5\,SO_3.$$

c) mit angesäuerter Lösung von Kaliumdichromat. Die rote Farbe des letzteren macht einer grünen des Chromisalzes Platz. (Umkehrung von Versuch 89.)

$$Cr_2O_7K_2 + 3\,SO_2 + SO_4H_2 = SO_4K_2 + (SO_4)_3Cr_2 + H_2O,$$

oder, entsprechend formuliert wie in b):

$$2\,CrO_3 + 3\,SO_2 = Cr_2O_3 + 3\,SO_3.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0096-5 DFG

Schwefligsaures Natron findet seiner fäulnis- und gärungshemmenden Eigenschaften wegen für sich wie im Gemisch mit anderen Stoffen Anwendung als „Konservesalz", für Fleisch, Nahrungsmittel usw., und unterliegt deswegen häufig dem analytischen Nachweis.

Freie, meist durch direkte Verbrennung von Schwefel erzeugte schweflige Säure dient zur Reinhaltung von Konservengläsern, leeren Wein- und Bierfässern, zur Erhaltung von Hopfen usw.

Unterschweflige Säure bzw. Thiosulfate $S_2O_3M_2$.

Thiosulfatjon S_2O_3''.

Die Salze der unterschwefligen Säure sind alle, bis auf das schwerlösliche Baryum-, Blei- und Silberthiosulfat, in Wasser leicht löslich. Sie sind im allgemeinen auch beständig. *Sehr unbeständig* ist aber die *freie Säure* $S_2O_3H_2$, die, sobald man sie aus ihren Salzen in Freiheit zu setzen versucht, sofort zerfällt.

Versuchsmaterial: *Natriumthiosulfat* (*Natriumhyposulfit*),

$S_2O_3Na_2 + 5$ aq.

*1. Man versetze eine Lösung von Natriumthiosulfat mit *Salzsäure* oder auch einer anderen Säure. Die Lösung trübt sich alsbald — die Dauer der dazu nötigen Zeit hängt ab von der Salz- und Säurekonzentration — durch Abscheidung von weißem *Schwefel*; die Flüssigkeit enthält dann *schweflige Säure*. 156

$$S_2O_3Na_2 + 2\,HCl = SO_2 + S + 2\,NaCl + H_2O.$$

Es ist klar, daß eine *angesäuerte* Lösung eines Thiosulfates hiernach sämtliche Reaktionen der schwefligen Säure (154. 155) geben muß. Die *Schwefel*abscheidung beim Ansäuern läßt hingegen Thiosulfate von Sulfiten unterscheiden.

2. *Natriumthiosulfat* entfärbt die braune Jodlösung. Es bildet sich *Natriumtetrathionat* und *Natriumjodid*, beides farblose Salze. 157

$$2\,S_2O_3Na_2 + J_2 = S_4O_6Na_2 + 2\,NaJ.$$
$$2\,S_2O_3'' + J_2 = 2\,J' + S_4O_6''.$$

Diese Reaktion ist *sehr wichtig*. Auf ihr beruht die Messung des freien Jods bei den jodometrischen Methoden (siehe bei Maßanalyse).

*3. Die Lösung eines Alkalithiosulfats färbt sich bei Zusatz von Eisenchlorid *rotviolett*. (*Charakteristisch für Thiosulfate*.) 158

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0097-1 DFG

Die Reaktion geht rasch vorüber; nach einiger Zeit ist die Lösung farblos und enthält dann neben Natriumtetrathionat *Ferrochlorid*.

$$2\,S_2O_3Na_2 + 2\,\overset{III}{FeCl_3} = 2\,NaCl + 2\,\overset{II}{FeCl_2} + S_4O_6Na_2.$$

Schwefelwasserstoff H_2S.

Schwefeljon S″.

Die wässerige Lösung des Schwefelwasserstoffgases stellt die Lösung einer äußerst *schwachen* Säure dar. Fast der ganze Schwefelwasserstoff ist darin in Form der undissoziierten Molekel H_2S enthalten, das Schwefeljon S″ hingegen ist nur spärlich vertreten. Die löslichen Salze des Schwefelwasserstoffs, die Sulfide, sind aber, wie alle Salze, in ihrer Lösung stark dissoziiert: *ihre Lösungen enthalten viel S″jon.*

Der Nachweis des Schwefelwasserstoffs in seinen Verbindungen beruht meist darauf, ihn durch stärkere Säuren in Freiheit zu setzen und an seinen charakteristischen Eigenschaften zu erkennen.

159 1. Man versetze eine verdünnte Lösung von *Natriumsulfid* oder *Ammoniumsulfid* mit *Salzsäure*. Der freigewordene Schwefelwasserstoff

$$(NH_4)_2S + 2\,HCl = 2\,NH_4Cl + H_2S$$

ist leicht zu erkennen

a) am *Geruch* (Vorsicht, wegen der Giftigkeit des Gases),

b) an der *Schwärzung*, die ein mit Bleilösung (am besten *alkalischer*) getränktes Papier erleidet, das man über die Öffnung des Reaktionsgefäßes hält.

160 2. Man versetze eine verdünnte Lösung von *Schwefelwasserstoff* mit einigen Tropfen einer Lösung von *Nitroprussidnatrium*: es verändert sich zunächst nichts. Man füge einige Tropfen *Natronlauge* hinzu und führe dadurch den freien H_2S in Na_2S über: es entsteht eine schön *rotviolette* Färbung. Nitroprussidnatrium ist also ein *Reagenz auf S″jon*, nicht auf H_2S (siehe oben).

Mittels dieser Reaktion kann also „*freier Schwefelwasserstoff*" von „*gebundenem*", d. h. in Form löslicher Sulfide vorhandenem Schwefelwasserstoff unterschieden werden. —

Das Reagenz *Nitroprussidnatrium*, $Fe(CN)_5(NO)Na_2 + 2\,aq$, ein roter, kristallisierter, dem roten Blutlaugensalz äußerlich ähnlicher Körper, wird erhalten durch Oxydation des Ferrocyannatriums mit Salpetersäure.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0098-7 DFG

Säuren der Stickstoffgruppe.

Salpetersäure, NO_3H und **Nitrate,** $NO_3\overset{I}{M}$.

Salpetrige Säure NO_2H und **Nitrite** $NO_2\overset{I}{M}$.

Nitratjon NO_3' und Nitritjon NO_2'.

Versuchsmaterial: *Kaliumnitrat* (*Salpeter*), NO_3K, und *Kaliumnitrit*, NO_2K.

*1. *Ein Körnchen* Salpeter wird in einigen cc Wasser gelöst. 161
Dieser auf Salpetersäurejon zu prüfenden Flüssigkeit setzt man eine gleiche Menge einer kalten *gesättigten* Lösung von *Ferrosulfat* (Eisenvitriol) hinzu. Alsdann läßt man vorsichtig, ohne zu schütteln, unter Schräghalten des Reagierzylinders, in die Mischung ca. 5 cc *reine konzentrierte Schwefelsäure* einfließen: an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeitsschichten zeigt sich ein violetter, roter bis *schwarzbrauner Ring*. *Sehr scharfe Reaktion.*

$$6\,SO_4\overset{II}{Fe} + 2\,NO_3K + 4\,SO_4H_2 = 3\,(SO_4)_3\overset{III}{Fe_2} + 2\,NO + SO_4K_2 + 4\,H_2O.$$

Die Reaktion beruht zunächst auf der Reduktion der Salpetersäure durch das Ferrosulfat zu Stickoxyd NO (siehe obige Gleichung), und weiter auf dem Umstand, daß das gebildete Stickoxyd sofort mit dem *überschüssigen Ferrosulfat* zu einer *schwarzgefärbten*, allerdings lockeren Verbindung zusammentritt.

Das Ferrosulfat hat also hier eine zweifache Funktion; es ergibt sich daraus als Bedingung der Reaktion, daß es immer gegenüber der Menge der nachzuweisenden Salpetersäure im *Überschuß* sein muß. Bei *geringem* Gehalt der Flüssigkeit an *Ferrosulfat* würde wohl eine Reduktion der Salpetersäure zu Stickoxyd eintreten, aber das gebildete Stickoxyd fände kein Ferrosulfat zur Bildung der gefärbten Verbindung: *die Reaktion bliebe aus.*

2. Löst man *ein Körnchen* Diphenylamin, $NC_6H_5\overset{H}{C_6H_5}$, in etwa 162
5 cc konzentrierter Schwefelsäure und bringt zu dieser in einer Porzellanschale befindlichen Mischung ein wenig der auf Nitrate zu prüfenden Flüssigkeit so hinzu, daß die Flüssigkeiten nur allmählich sich mischen, so bildet sich an der Berührungsstelle eine *intensiv blaue*, bald in grün übergehende, allmählich verschwindende Färbung. Außerordentlich scharfe Reaktion.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0099-5 DFG

Es ist zu bemerken, daß diese Diphenylaminreaktion nur auf *Oxydation* und *Farbstoffbildung* beruht. Sie wird daher auch durch *andere Sauerstoff abgebende Körper*, wie Chlorsäure, Wasserstoffsuperoxyd, unterchlorige Säure, Jodsäure usw. hervorgerufen. Sie ist also nur dann für *Salpetersäure* beweisend, wenn wegen der Natur des betreffenden Prüfungsmaterials, z. B. bei hygienischen Prüfungen von Trinkwasser, die Anwesenheit solcher anderer oxydierender Körper als ausgeschlossen betrachtet werden kann. Ist man hierüber nicht sicher, so muß man auf die Ferrosulfatreaktion (161), welche nur *Salpetersäure* (und salpetrige Säure) anzeigt, zurückgreifen.

163 *Beide Reaktionen* 161 und 162, *werden gleichmäßig*, wie man sich durch Versuche mit Kalium*nitrit*lösung, NO_2K, überzeugen kann, *auch durch salpetrige Säure und Nitrite*, NO_2H *bzw.* $NO_2\overset{I}{M}$, *geliefert.*

Die salpetrige Säure läßt sich jedoch von der Salpetersäure folgendermaßen leicht unterscheiden.

164a 3a) Zu einer mit *Schwefelsäure angesäuerten* und etwas erwärmten (30—40°) Kaliumpermanganatlösung setze man die auf Nitritjon, NO_2', zu prüfende Flüssigkeit tropfenweise hinzu. Bei Anwesenheit von NO_2' verschwindet die rote Farbe des MnO_4K.

$$2\,MnO_4K + 5\,NO_2H + 3\,SO_4H_2 = SO_4K_2 + 2\,SO_4Mn + 5\,NO_3H + 3\,H_2O.$$

Die salpetrige Säure wird hier durch den Sauerstoff des MnO_4K (oder, *formal*, durch den des Anhydrids Mn_2O_7) zu Salpetersäure oxydiert, während das Mn_2O_7 selbst in die niedere Oxydationsstufe des Manganoxyduls übergeht.

$$Mn_2O_7 + 5\,NO_2H = 2\,MnO + 5\,NO_3H\,.$$

Gegenüber dem Permanganat wirkt also die salpetrige Säure als *Reduktionsmittel.*

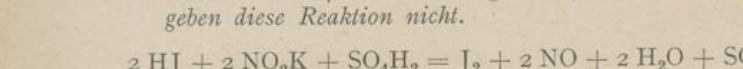
Die Reaktion läßt sich mit Vorteil benutzen, um in der Salpetersäure des Laboratoriums Anwesenheit von salpetriger Säure festzustellen.

164b 3b) Man verdünne einige Tropfen Kaliumjodidlösung, KJ, mit etwa 100 cc Wasser, setze hinzu einige cc Stärkelösung[1]) und 5 cc verdünnte Schwefelsäure. Falls das Kaliumjodid rein, das heißt frei von Kaliumjodat, JO_3K, war, muß die Flüssigkeit *farblos* bleiben. Zu dieser farblosen Flüssigkeit

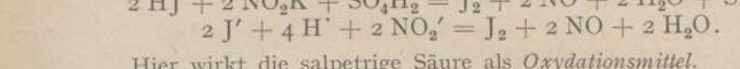
[1]) Zur Darstellung der Stärkelösung schüttele man etwa 1 Dezigramm Stärke, am besten „lösliche", mit 20 bis 30 cc kaltem Wasser an, erhitze eben zum Sieden, kühle dann rasch ab und filtriere.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0100-2 DFG

füge man 1—2 Tropfen einer *Kaliumnitrit* lösung: es tritt sofort eine *tiefblaue* Färbung von *Jodstärke* ein. *Nitrate geben diese Reaktion nicht.*

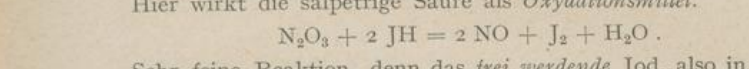


$$2\,HJ + 2\,NO_2K + SO_4H_2 = J_2 + 2\,NO + 2\,H_2O + SO_4K_2$$



$$2\,J' + 4\,H^{\cdot} + 2\,NO_2' = J_2 + 2\,NO + 2\,H_2O.$$

Hier wirkt die salpetrige Säure als *Oxydationsmittel.*



$$N_2O_3 + 2\,JH = 2\,NO + J_2 + H_2O\,.$$

Sehr feine Reaktion, denn das *frei werdende* Jod, also in diesem Falle auch die salpetrige Säure, läßt sich in den *entferntesten Spuren* durch Zusatz von *dünner Stärkelösung* nachweisen. Jod bildet nämlich mit Stärke eine in Wasser mit *dunkelblauer Farbe* lösliche Verbindung unbestimmter Zusammensetzung: „*Jodstärke*".

Diese Reaktion muß in der Kälte vorgenommen werden; in der Hitze entfärbt sich die blaue Jodstärke.

Die Reaktion 164b ist für die hygienisch-chemische Prüfung des Trinkwassers von Bedeutung. Organische Stickstoffsubstanzen gehen bei der Oxydation im Boden zunächst in *Nitrite* über. Trinkwasser, das beim Versetzen mit angesäuerter stärkehaltiger Kaliumjodidlösung sofort oder nach kurzem Stehen kräftige Blaufärbung (salpetrige Säure) zeigt, ist daher frischer jauchiger Infiltration verdächtig und zu beanstanden.

Da die Reaktionen auf Salpetersäure, auch von salpetriger Säure 165
geliefert werden (163), die Reaktionen auf salpetrige Säure jedoch nicht von Salpetersäure, so ergibt sich folgendes:

a) *Salpetrige Säure* läßt sich *stets sicher nachweisen,* auch wenn Salpetersäure vorhanden ist.

b) *Salpetersäure* läßt sich *nur dann* sicher nachweisen, wenn *keine salpetrige Säure* vorhanden ist. Man überzeuge sich vor dem entsprechenden Versuch daher von deren Abwesenheit.

c) Ist aber *salpetrige Säure vorhanden,* so ist der Nachweis der *Salpetersäure daneben schwierig* bzw. *unsicher,* wenigstens auf einfachem qualitativen Wege. Man hat dafür kompliziertere quantitative Verfahren, auf die hier nicht eingegangen werden kann.

(Ortho-)Phosphorsäure, PO_4H_3 und **(Ortho-)Phosphate,** $PO_4\overset{I}{M}_3$.

Versuchsmaterial: *Natriumphosphat* (*Natriumhydrophosphat, sekundäres Natriumphosphat*), $PO_4Na_2H + 12\,aq$.

Aus einer verdünnten Lösung des Salzes fällt

*1. *Magnesiamischung* ($MgCl_2$, NH_4Cl, NH_3), weißes *kristallinisches Magnesiumammoniumphosphat.* (Umkehrung von Versuch 142.) 166

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0101-8 DFG

Da der Niederschlag in Säuren leicht löslich ist, so kann die Reaktion nur in *neutralen* oder *ammoniakalischen* Lösungen vor sich gehen.

167 *2. eine Lösung von *Ammonmolybdat* in Salpetersäure (Molybdänmischung), einen gelben körnigen Niederschlag von *phosphomolybdänsaurem Ammonium, Ammonphosphomolybdat*, $12\,MoO_3 \cdot PO_4(NH_4)_3$.

Die Molybdänlösung muß gegenüber der zu fällenden Phosphorsäure *im Überschuß* sein; gelindes Erwärmen (bis zu 50—60°) befördert die Abscheidung des Niederschlages.

Die Fällung der Phosphorsäure als Ammoniummagnesiumphosphat (166) ist, da sie nur in alkalischer Lösung vor sich gehen kann, auf die Fälle beschränkt, wo die Phosphorsäure nur an Alkalien gebunden ist, sie versagt bei Anwesenheit von Erd- und Schwermetallen. Die Fällung als *Ammonphosphomolybdat* hingegen ist, da sie in saurer Lösung vor sich geht, zum Nachweis der Phosphorsäure *ganz allgemein anwendbar*. Sie wird daher auch in der *medizinischen Chemie* meist angewandt.

168 3. Man löse den gelben Niederschlag von phosphomolybdänsaurem Ammonium nach dem Abfiltrieren durch Übergießen des Filters mit Ammoniak auf. In der durchgeflossenen ammoniakalischen Flüssigkeit erzeugt alsdann Magnesiamixtur den obigen Niederschlag von *Ammoniummagnesiumphosphat*.

169 4. Versetzt man die Lösung eines Orthophosphats mit Salpetersäure und *Silbernitrat*, so fällt kein Niederschlag; läßt man dann Ammoniak in schräg gehaltenem Probierzylinder, ohne den Zylinder zu bewegen, auf die Lösung hinabgleiten, so bildet sich eine *Zone* von gefälltem *gelbem Silberorthophosphat*, PO_4Ag_3. Dasselbe ist leicht löslich in Salpetersäure wie in Ammoniak; die Fällung muß daher in neutraler Flüssigkeit erfolgen. Eine solche vollständig neutrale Flüssigkeit erzeugt sich eben in der „*Grenzzone*".

Die *Arsensäure* zeigt in ihrem Verhalten große Ähnlichkeit mit der Phosphorsäure; so treten die obigen Reaktionen 166 und 167 in ganz gleicher Weise auch bei Arsensäure ein (68). Aber abgesehen von der Fällung der Arsensäure durch Schwefelwasserstoff, die bei Phosphorsäure ausbleibt, lassen sich Arsensäure und Phosphorsäure durch die Reaktion 169 voneinander unterscheiden. *Silberarseniat* ist nämlich *braunrot*.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0102-4 DFG

Halogenwasserstoffsäuren (HCl, HBr, HJ).

Chlorwasserstoff, HCl und **Chloride,** $\overset{I}{M}Cl$.

Chlorjon Cl′.

Versuchsmaterial: *Natriumchlorid* (*Kochsalz*) NaCl.

*Man versetze eine *ganz verdünnte* Kochsalzlösung mit Salpetersäure und ein wenig *Silbernitrat*, NO_3Ag. Käsiger, weißer, an dem Licht sich dunkelfärbender Niederschlag (vgl. 29) von AgCl. 170

$$NO_3Ag + NaCl = AgCl + NO_3Na.$$
$$Ag^{\cdot} + Cl' = AgCl$$

Es ist wohl zu beachten, daß der Niederschlag *nur dann* als *Chlor*silber angesehen werden kann, wenn er 1. aus mit Salpetersäure angesäuerter Lösung gefallen ist bzw. sich in Salpetersäure nicht auflöst, 2. sich in *Ammoniak* und in *Ammoniumkarbonatlösung* leicht auflöst.

Man filtriere den Niederschlag ab und führe diese Löslichkeitsversuche aus.

Bromwasserstoff, HBr und **Bromide,** $\overset{I}{M}Br$.

Bromjon Br′.

Bromide in der Heilkunde: Bei den medizinisch verwendeten Bromiden, dem *Kaliumbromid* KBr (Kalium bromatum), *Natriumbromid* NaBr (Natrium bromatum), *Ammoniumbromid* NH_4Br (Ammonium bromatum) handelt es sich um eine Wirkung des *Bromjons, nicht* um eine Wirkung des *Metalljons*. Das Bromjon setzt die Erregbarkeit des Zentralnervensystems herab; man gebraucht daher die Alkalibromide *innerlich* als Sedativa, in größeren Dosen als Antiepileptika.

Versuchsmaterial: *Kaliumbromid*, KBr.

*1. Eine *verdünnte* Bromkaliumlösung versetze man mit Salpetersäure und *Silbernitrat*. Es fällt fast weißes, schwach gelblich gefärbtes Silberbromid. 171

$$NO_3Ag + KBr = AgBr + NO_3K.$$
$$Ag^{\cdot} + Br' = AgBr$$

Das Silberbromid ist, wie das Silberchlorid, unlöslich in Wasser und Salpetersäure; es ist jedoch, *im Gegensatze zum Silberchlorid*, nur *schwer löslich* in Ammoniak, und *kaum löslich* in *Ammoniumkarbonat*.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0103-9 DFG

172 *2. Aus Bromiden kann durch Oxydationsmittel wie *Chlor*, *unterchlorige Säure* usw. *freies Brom* abgespalten werden.

Man versetze eine *verdünnte* Bromkaliumlösung mit *einigen Tropfen* Salzsäure und *Natriumhypochloritlösung*: die Flüssigkeit färbt sich vom ausgeschiedenen Brom dunkel.

$$2\,NaBr + ClONa + 2\,HCl = 2\,Br + 3\,NaCl + H_2O.$$

Man wiederhole den Versuch mit frischem, stark riechendem *Chlorwasser*, das *vorsichtig* zuzusetzen ist.

Ein Überschuß von Chlorwasser wandelt das Brom in schwach gelb gefärbtes, wasserlösliches Chlorbrom, BrCl, um.

Schüttelt man die freies Brom enthaltende Flüssigkeit mit *Schwefelkohlenstoff* oder *Chloroform*, so nehmen diese das freie Brom auf und färben sich, je nach der Menge desselben, *gelb* bis *gelbbraun*.

Jodwasserstoff, HJ und **Jodide,** $\overset{I}{M}J$.

Jodjon J'.

Jod und Jodverbindungen in der Heilkunde: *Freies Jod*, J (Jodum), findet, meist in Form alkoholischer Lösung (Tinctura Jodi, 10% Jod enthaltend) und in Form der sogenannten Lugolschen Lösung (Lösung von Jod und JK in Wasser), ausgedehnte äußerliche Verwendung. Ebenso werden *Jodide*, meist in Form der *Alkalijodide* (Kalium jodatum, Natrium jodatum) als wichtige Heilmittel *innerlich* wie *äußerlich* verwendet, bei den verschiedensten Erkrankungen. Auch hier handelt es sich, wie bei Alkalibromiden (siehe oben), um eine Wirkung des *Jodjons*.

Zuweilen gebraucht man auch *Jodide der Schwermetalle*, so die Jodverbindungen des Quecksilbers (siehe bei Quecksilber), des Eisens, des Bleis, wo dann Jodwirkung und spezifische Wirkung des Metalls sich kombinieren.

Versuchsmaterial: *Kaliumjodid*, KJ.

173 *1. *Silbernitrat* fällt unter denselben Bedingungen wie bei Chloriden und Bromiden *gelblichweißes Jodsilber*.

$$NO_3Ag + KJ = AgJ + NO_3K.$$

Das Jodsilber ist *unlöslich*, nicht nur in Salpetersäure, sondern, *im Gegensatze zum AgCl und AgBr*, auch in *kohlensaurem Ammoniak* und in *Ammoniak*.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0104-5 DFG

*2. *Oxydationsmittel scheiden*, wie bei Bromiden, *aus Jodiden freies Jod aus*. Man kann hierfür dieselben Mittel, Chlorwasser oder Natriumhypochlorit, anwenden wie in (172) bei Bromiden; es genügen jedoch bei den Jodiden auch *schwächere* Oxydationsmittel. Solche schwächere Mittel, welche aus *Jodiden* leicht das Jod in Freiheit setzen, *nicht mehr* aber aus *Bromiden* das Brom, vermittelst deren sich also eine *Unterscheidung* zwischen den beiden Arten von Halogenverbindungen treffen läßt, sind *Salpetrige Säure* oder *Eisenchlorid*. 174

a) Man versetze eine *sehr verdünnte* Kaliumjodidlösung mit etwas Schwefelsäure und einigen Tropfen Kaliumnitrit. Das frei werdende Jod löst sich in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform beim Schütteln mit *violetter* Farbe.

$$2\,HJ + 2\,NO_2K + SO_4H_2 = 2\,J + 2\,NO + 2\,H_2O + SO_4K_2$$
$$J' + NO'_2 + 2\,H^{\cdot} = J + NO + H_2O.$$

b) Man wiederhole den Versuch mit nicht zu wenig *Eisenchlorid* an Stelle des Kaliumnitrits; der Erfolg ist der Gleiche.

3. Man wiederhole den Versuch 174a, verwende aber zum Nachweis des in Freiheit gesetzten Jods anstatt des Chloroforms *ganz dünne* Stärkelösung. (Umkehr von Versuch 164.) 175

4. Man versetze weiter eine *sehr verdünnte* Kaliumjodidlösung vorsichtig tropfenweise mit *frischem, stark riechendem Chlorwasser* und *Chloroform*. Nachdem die violette Farbe aufgetreten, füge man *mehr Chlorwasser* hinzu, unter häufigem Schütteln. Es tritt ein Punkt ein, wo Lösung und Chloroform ganz farblos wird. — 176

Man wiederhole den Versuch und ersetze jetzt das Chloroform durch Stärkelösung (164). Die zuerst auftretende blaue Farbe der Jodstärke verschwindet beim weiteren Zusatz des Chlorwassers und Farblosigkeit tritt ein.

Das zunächst als *freies Element* auftretende Jod wird in beiden Fällen durch das *überschüssige Chlor* weiter zu farbloser *Jodsäure*, JO_3H, oxydiert.

$$J_2 + 5\,Cl_2 + 6\,H_2O = 10\,HCl + 2\,JO_3H.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0105-1 DFG

Unterchlorige Säure, ClOH und **Hypochlorite,** $ClO\overset{I}{M}$.

Hypochloritjon ClO′.

Die unterchlorige Säure, ClOH, läßt sich frei in wässeriger Lösung darstellen; in der Analyse wie in der Praxis kommen jedoch nur ihre Salze, die *Hypochlorite*, zur Anwendung.

Eine der wichtigsten Verbindungen dieser Art ist der *Chlorkalk* oder Bleichkalk, der durch Überleiten von Chlor über Calciumhydroxyd fabrikmäßig in großen Mengen dargestellt wird. Nach früherer Auffassung ist er ein *Gemenge* von Calciumhypochlorit und Calciumchlorid, $(ClO)_2Ca + CaCl_2$, nach der jetzt mehr üblichen Auffassung eine *Verbindung* der Formel $Ca\begin{smallmatrix}Cl\\OCl\end{smallmatrix}$.

Versuchsmaterial: *Chlorkalk.*

177 Man verreibe in einer Reibschale etwa 5 g Chlorkalk mit etwa 100 cc Wasser, lasse in einem Kolben absetzen und filtriere. Zu der klaren, jetzt $(ClO)_2Ca$ und $CaCl_2$ enthaltenden Flüssigkeit setze man in einzelnen Portionen:

178 1. verdünnte Schwefelsäure. Es entwickelt sich ein kräftiger Geruch (Vorsicht) nach freiem *Chlor*.

$$[(ClO)_2Ca + CaCl_2] + 2\,SO_4H_2 = 2\,SO_4Ca + 2\,H_2O + 2\,Cl_2.$$

Es wird, wie diese Gleichung zeigt, das ganze im Chlorkalk enthaltene Chlor, *das des Chlorids wie des Hypochlorits* auf Zusatz von starken Säuren in *freies Halogen* umgewandelt. Die Reaktion beruht darauf, daß durch die Schwefelsäure in erster Phase aus dem Calciumchlorid Salzsäure, aus dem Hypochlorit unterchlorige Säure, ClOH, freigemacht wird und daß dann in zweiter Phase die Salzsäure mit der unterchlorigen Säure sich folgendermaßen umsetzt;

$$HCl + ClOH = H_2O + Cl_2.$$
$$Cl' + ClO' + 2\,H' = H_2O + Cl_2.$$

Auch durch schwächere Säuren, wie Essig, oder auch durch die Kohlensäure der Luft wird bereits diese Zersetzung des Chlorkalks, wenn auch langsamer verlaufend, hervorgerufen. Hierauf beruht, da freies Chlor ein starkes Desinfiziens ist, die Verwendung des Chlorkalks in der **Medizin** und der **Hygiene.**

179 2. Indigolösung (eine Lösung von Indigo in Schwefelsäure) oder auch Lackmustinktur und etwas Schwefelsäure. Beide Farbstoffe werden entfärbt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0106-6 DFG

Diese „*bleichende*" Wirkung, von welcher das Präparat den Namen „Bleichkalk" erhalten hat, wird häufig in der Technik benutzt.

Borsäure, BO_3H_3.

Das Bor fungiert als *dreiwertiges* Element und eröffnet im periodischen System die dritte Familie, die der Erden. Seine Eigenschaften aber ähneln mehr denen des Siliciums (vierte Familie des periodischen Systems, s. Anhang), und so stellt seine Oxydverbindung, die Borsäure, *nicht* etwa eine *Base* dar, gleich den Erden, sondern eine, allerdings *sehr schwache Säure*.

Diese Erscheinung ist allgemein. Alle in der *obersten Horizontalreihe* des periodischen Systems sich findenden Elemente ähneln in ihren Verbindungen *weniger ihrer eigenen Familie*, d. h. der Vertikalspalte, die sie eröffnen, als vielmehr dem *zweiten Gliede* der *rechts* von ihnen *stehenden Familie*. So ähnelt Li mehr dem Mg als dem Na; Be mehr dem Al als dem Mg. *Die Eigenschaften aller Elemente dieser ersten Horizontalreihe des Systems erscheinen gewissermaßen nach rechts verschoben.*

Als Typen der *einfachsten* Borverbindungen mögen dienen:

$\overset{III}{B}Cl_3$	$\overset{III}{B}(OH)_3$	$\overset{III}{B_2}O_3$
Borchlorid	Borsäure	Borsäureanhydrid

Borverbindungen in der Heilkunde: Freie *Borsäure*, BO_3H_3 (Acidum boricum), weiße, schuppige, sich fettig anfühlende, etwas schwer in Wasser lösliche Kristalle bildend, wird in der Medizin als gelindes, kaum reizend wirkendes Antiseptikum vielfach *äußerlich* angewendet. Ähnlich wirkt der *Borax*, *Natriumpyroborat*, $B_4O_7Na_2$ (Natrium boracicum), der besonders zur Behandlung von Pilzbelägen (Soor) und Geschwüren in der Mundhöhle (Aphthen) dient. Borax verhält sich daneben noch, infolge der in wässeriger Lösung eintretenden Hydrolyse (s. Versuch 183), wie ein schwaches Alkali.

Untersuchungsmaterial: *Natriumpyroborat* (*Borax*),

$$B_4O_7Na_2 + 10\,H_2O.$$

1. Man bringe an der Schleife des Platindrahtes etwas Borax mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet in die Bunsenflamme. Die verdampfende Borsäure färbt die Flamme *grün*. Man kann die Schwefelsäure durch etwas Glyzerin mit gleichem Erfolg ersetzen. 180

2. Man übergieße in einem Porzellanschälchen ein wenig fein gepulverten Borax mit etwa 2—3 cc konzentrierter Schwefelsäure, setze 5 cc starken Alkohol hinzu und mische. 181

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0107-2 DFG

Nach kurzem Stehen der Mischung zünde man den Alkohol an: es entsteht eine *schön grüne*, bei *geringen* Borsäuremengen nur *im Dunkeln* gut *wahrnehmbare* Flammenfärbung.

Die Reaktion beruht zunächst auf der Bildung von Borsäureäthylester, $\begin{matrix} OC_2H_5 \\ BOC_2H_5 \\ OC_2O_5 \end{matrix}$, aus der Borsäure und dem Alkohol

$$B(OH)_3 + 3\,C_2H_5 \cdot OH = B(OC_2H_5)_3 + 3\,H_2O.$$

Dieser Ester ist flüchtig; beim Verbrennen des überschüssigen Alkohols wird er zersetzt und die abgeschiedene, in der Flamme glühende Borsäure liefert die grüne Färbung der Flamme. Bei Anwendung eines Spektroskops beobachtet man in der Flamme ein für Borsäure charakteristisches Flammenspektrum.

182 Unter „Estern" versteht man in der organischen Chemie eine Klasse von Körpern, die man in gewissem Sinne mit den „*Salzen*" der anorganischen Chemie vergleichen kann. Wie Salze aus einer Säure durch Ersatz des vertretbaren Wasserstoffs durch *Metalle* hervorgehen, so entstehen Ester dadurch, daß der Wasserstoff der Säuren durch eine zusammengesetzte kohlenstoff- und wasserstoffhaltige Gruppe, ein sogenanntes „*Alkoholradikal*", ersetzt wird.

$C_2H_3O_2 \cdot H$, Essigsäure.

$Na \cdot OH$, Natriumhydroxyd.	$(C_2H_5) \cdot OH$, Äthylalkohol.
$C_2H_3O_2 \cdot Na$, Natriumacetat.	$C_2H_3O_2 \cdot (C_2H_5)$, Äthylacetat. Essigsäureäthylester.

183 *3. Ein wenig Borax wird in etwas Wasser gelöst. Die wässerige Lösung reagiert, wie man sich durch rotes Lackmuspapier überzeuge, stark *alkalisch*, infolge von Hydrolyse (120). Man gibt Salzsäure bis zur schwach, aber auf Lackmus deutlich sauren Reaktion hinzu, und bringt in diese Flüssigkeit *Curcumapapier* oder besser *Curcuminpapier* hinein.

Trocknet man den Papierstreifen alsdann *langsam* auf dem *Wasserbade*, so färbt er sich, so weit er eingetaucht war, *braunrot*; wird die braunrote Stelle mit *Natronlauge* betupft, so färbt sich das Papier bei Curcuma *grünschwarz*, bei Curcumin *blau*.

Charakteristische und empfindliche Reaktion auf Borsäure. Borsäure ist ein viel gebrauchtes, wenn auch nicht unbedenkliches Konservierungsmittel für Nahrungsmittel. Sie gelangt daher häufig zum analytischen Nachweis.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0108-8 DFG

Kohlensäure, CO_2 und Karbonate, $CO_3\overset{I}{M}_2$.

Karbonatjon CO_3''.

Die Kohlensäure ist eine so schwache Säure, daß ihre Salze, die Karbonate, beim Übergießen mit den meisten anderen Säuren sofort zersetzt werden. Die freiwerdende Kohlensäure zerfällt dann weiter unmittelbar in H_2O und ihr *Anhydrid* CO_2, das gewöhnlich kurzweg „Kohlensäure" genannt wird.

Auf der unter gewöhnlichen Verhältnissen *gasförmigen* Natur dieses Anhydrids und der Überführung des Gases vermittels Kalk- und Barytwasser in einen in Wasser unlöslichen *Erdkarbonatniederschlag* beruht der analytische Nachweis der Kohlensäure.

*Man bringe etwas Calciumkarbonat in einen Reagierzylinder, 184
übergieße mit verdünnter Salzsäure und lasse das sich entwickelnde spezifisch schwere Kohlensäureanhydrid durch Neigen des Zylinders in einen anderen bereitgehaltenen, mit einigen Kubikzentimetern klarem Barytwasser beschickten abfließen. Beim Umschütteln des zweiten Zylinders entsteht ein Niederschlag von CO_3Ba.

Andere in der anorganischen Analyse häufiger vorkommende „organische" Säuren, wie *Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Cyanwasserstoff*, finden sich in Abschnitt I, 3 unter (200), (205), (210), (220) behandelt. Beabsichtigt man zunächst einige einfache qualitative Analysen nach dem folgenden Abschnitt I, 2. auszuführen, so wären zweckmäßig die genannten Nummern vorher noch durch zuarbeiten.

Will man von der Ausführung qualitativer Analysen nach I, 2. ganz absehen oder sie auf später verschieben, so gehe man jetzt unmittelbar zu den Reaktionen der Kohlenstoffkörper, Abschn. I, 3. über.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0109-7 DFG

2. Qualitative Analyse einfacher chemischer Verbindungen.

(Ein Metall, eine Säure.)

Die systematische qualitative Analyse von anorganischen Gemengen beruht in erster Linie auf der Anwendung von „*Gruppenreagentien*", d. h. von Reagentien, von denen jedes einzelne eine ganze Gruppe gelöster Körper fällt, durch *chemische Umsetzung* also aus dem flüssigen in den festen Aggregatzustand überführt.

Die gewöhnlich benutzten Gruppenreagentien sind:

1. Chlorwasserstoff, 2. Schwefelwasserstoff, 3. Ammoniak, 4. Ammoniumsulfid, 5. Ammoniumkarbonat. — Über die Wirkungsweise derselben gibt nebenstehende Tafel eine Übersicht.

Hat man demnach durch das erste Gruppenreagenz, die Salzsäure, die in der Lösung des Gemenges enthaltenen Körper der ersten Gruppe gefällt und dann diesen unlöslichen Niederschlag von der übrigbleibenden Flüssigkeit *mechanisch*, durch Filtration, getrennt, so wird weiter *im Filtrat* das zweite Gruppenreagenz, der Schwefelwasserstoff, eine andere Reihe von Körpern niederschlagen, die sich wiederum durch Filtration abtrennen lassen usw. Bei sukzessiver Anwendung der einzelnen Gruppenreagentien, und zwar immer *genau in der angegebenen Reihenfolge*, läßt sich daher eine Lösung, die *sämtliche in der Tafel angegebenen* Stoffe enthält, durch chemische und mechanische Trennung, in eine Reihe unlöslicher Niederschläge der einzelnen Gruppen zerlegen.

Diese Grundsätze gelten allgemein für jede qualitative Analyse. Im nachstehenden sollen sie nur zur Lösung einer *verhältnismäßig einfachen* analytischen Aufgabe angewendet werden, nämlich für die *qualitative Analyse einfacher Verbindungen*. Als „einfache Verbindungen" bezeichnen wir Salze, in denen nur ein Metall und ein Säurerest vorhanden ist.

Durch diese Beschränkung vereinfacht sich die analytische Untersuchung. Andrerseits aber kann der nachfolgend beschriebene vereinfachte Untersuchungsgang in allen seinen Teilen auf Gemenge aus einer größeren Anzahl Bestandteile nicht ohne Weiteres angewendet werden.

Prüfung auf Metalle, Kationen.

Auflösung der Substanz.

Stellt die zu untersuchende Substanz einen festen Körper dar, so ist dieselbe in Lösung zu bringen.

Zur Orientierung über ihre Löslichkeitsverhältnisse stelle man zunächst mit *kleinen Proben* der feingepulverten Substanz Lösungsversuche im Reagierzylinder an. Als erstes Lösungsmittel dient *Wasser*, mit dem man die Substanz allmählich bis zum Kochen erhitzt. Löst dies, auch bei Verwendung von mehr Wasser, nicht, so koche man eine neue kleine Probe des Stoffs mit *konzentrierter Salz-*

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0110-8 DFG

Es werden gefällt durch:						Es verbleiben als nicht gefällter Rest	
I. *Salzsäure*	II. *Schwefelwasserstoff* [in saurer Flüssigkeit]		III. *Ammoniumsulfid* [in ammoniakalischer Lösung bei Vorhandensein von Chlorammonium]		IV. *Ammonkarbonat*		
	als *Ansulfhydride* [daher löslich in Schwefelalkalien]	als *Metallsulfide* [daher nicht löslich in Schwefelalkalien]	als *Hydroxyde*	als *Sulfide*			
Blei (teilweise) weiß, kristallinisch, als $PbCl_2$	**Arsen** gelb, als As_2S_3 / As_2S_5	**Quecksilber** II (Hg); schwarz als HgS.	**Aluminium** farblos, gallertartig, als $Al(OH)_3$.	**Mangan** fleischfarbig, als MnS.	**Baryum Strontium Calcium** weiß, als $CO_3Ba(Sr,Ca)$.	**Magnesium, Kalium, Natrium**	
Quecksilber I (Hg); weiß, pulverig, als HgCl.	**Antimon** rot, als Sb_2S_3 / Sb_2S_5	**Kupfer** schwarz, als CuS.	**Chrom** blaugrün, als $Cr(OH)_3$	**Zink** weiß, als ZnS.		V. *Natriumphosphat*	
						fällt	fällt nicht
Silber weiß, käsig, als AgCl.	II **Zinn** Sn braun, als SnS.	**Blei** schwarz, als PbS.		**Eisen** schwarz, als FeS.		**Magnesium** weiß, als PO_4NH_4Mg	**Kalium Natrium**
	IV Sn schmutzig-gelb, als SnS_2.	**Wismut** schwarzbraun, als Bi_2S_3.	als *Salze* [bei Anwesenheit von Phosphorsäure bzw. Oxalsäure] Phosphate bzw. Oxalate von **Calcium, Baryum, Strontium, Magnesium** weiß				
		Kadmium gelb, als CdS.					

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0111-4
DFG

säure. Löst diese auch nicht, so ersetze man die Salzsäure durch *Königswasser* (Gemenge von 1 Vol.-Teil konzentrierter Salpetersäure mit 3 Vol.-Teilen konzentrierter Salzsäure). Wird auch hierdurch bei längerer Einwirkung, zuletzt in Kochhitze, die Substanz nicht gelöst, so gehört sie zu den „unlöslichen" und wird nach S. 105 behandelt.

Hat man mit der kleinen Substanzprobe durch eins der Lösungsmittel Lösung erzielt, so löse man eine größere Menge, 2—3 g, der Substanz in diesem Lösungsmittel auf. Von den Säuren, insbesondere von dem Königswasser, verwende man tunlichst nicht mehr als die eben ausreichende Menge, die sich aus den Vorversuchen schon annähernd ergeben wird. Eine Königswasserlösung ist dann noch durch Abdampfen in einer Porzellanschale unter dem Abzug bis auf ein Viertel ihres Volums von dem in ihr enthaltenen freien Chlor bzw. dem größten Teil der freien Säure zu befreien. In jedem Fall verdünnt man schließlich die erhaltene Lösung, welcher Art sie auch sein mag, mit Wasser auf etwa 100—150 cc. Diese Flüssigkeit heiße die „ursprüngliche Lösung".

Gang der Untersuchung.

Die im nachfolgenden vorgeschriebenen, stets auszuführenden „Bestätigungsproben" können, falls nichts anderes bemerkt, meist auch mit der ursprünglichen Lösung oder mit einem Teil der ursprünglichen Substanz vorgenommen werden.

I. Gruppe. Gruppenreagenz: HCl.

I. Mußte zur Auflösung der Substanz Salzsäure oder Königswasser verwendet werden, so fällt die Anwendung des ersten Gruppenreagenz weg und man geht ohne weiteres zur II. Gruppe über.

Man versetzt eine Probe der *wässerigen* Lösung der Substanz mit ca. 10 cc verdünnter *Salzsäure*. *Entsteht hierdurch ein Niederschlag, so wird derselbe abfiltriert.* Der Niederschlag kann bestehen aus $PbCl_2$ oder HgCl oder AgCl.

Er wird nach dem Auswaschen *auf dem* Filter *mehrmals* mit ziemlich viel *kochend heißem Wasser* übergossen.

Er löst sich auf: Bleichlorid. Mit dem bleihaltigen Filtrat sind die Bestätigungsreaktionen Nr. 16 u. 18 auszuführen.

Der Rückstand ist in heißem Wasser nicht löslich. Man übergießt denselben auf dem Filter mit verdünntem Ammon: eine Schwärzung zeigt *Quecksilber* an (32). Man löst die geschwärzte Substanz in etwas Königswasser und macht die Bestätigungsreaktion 40.

Der Rückstand hat sich in dem Ammoniak gelöst. Man versetzt das klare ammoniakalische Filtrat mit Salpetersäure bis zur sauren Reaktion (Lackmuspapier). Eine entstehende Trübung bzw. Fällung weist auf *Silber* hin (29).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0112-9 DFG

II. Gruppe. Gruppenreagenz: H_2S.

Man versetze eine Probe der ursprünglichen Lösung, falls sie II.
nicht bereits salzsauer ist, mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion, alsdann mit *starkem* Schwefelwasserstoffwasser oder aber leite Schwefelwasserstoffgas ein, bis die Flüssigkeit *stark nach H_2S riecht* (Vorsicht!). Dann erhitze man, zur sicheren Fällung der Arsensäure, (vgl. 65), zum Sieden und lasse, nach weiterem Einleiten von H_2S, etwas stehen.

a) **Es entsteht kein Niederschlag oder nur ein weißer Niederschlag** bzw. eine solche Trübung von freiem, fein suspendiertem **Schwefel.** Vergl. 1 auf Seite 102.

Man geht zu Gruppe III über.

b) **Es entsteht ein gefärbter Niederschlag.**

A. **Der Niederschlag ist gelb.** Es kann vorliegen **Cd, As, Sn.** IV

Man stelle eine etwas größere Menge desselben dar, filtriere ihn ab und behandle den ausgewaschenen Niederschlag in einem Porzellanschälchen mit etwa 10 cc gelbem Ammonsulfid *unter ganz gelindem Erwärmen* und Umrühren etwa 5 Minuten lang.

α) **der Niederschlag löst sich in $(NH_4)_2S$ völlig auf: As oder Sn.**

Man übersättige die erhaltene Ammonsulfidlösung mit *Salzsäure*: es fällt der ursprüngliche gelbe Niederschlag der Sulfide wieder aus (vgl. 77). Man filtriere ab und behandle den Filterrückstand in einem Schälchen mit etwa 10 cc einer Lösung von Ammonkarbonat mehrere Minuten unter gelindem Erwärmen.

Der Rückstand

löst sich: As.	**löst sich nicht: Sn.**
Behandlung nach 2 auf Seite 102.	Behandlung nach 3 auf Seite 102

β) **Der Niederschlag löst sich nicht oder nicht ganz: Cd.**

Man filtriert[1]) und löst den Filterrückstand in etwas Salpetersäure unter Erwärmen.

Bestätigung *in dieser Lösung* nach 48. 49. 50.

[1]) Man beachte hierzu Bemerkung 4 auf Seite 102.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0113-5 DFG

1. Daß der Niederschlag bzw. die Trübung lediglich Schwefel ist, davon überzeuge man sich durch Schütteln der trüben Flüssigkeit mit *Benzol*. Der Schwefel löst sich im Benzol, und es entstehen in der Ruhe zwei klare Schichten.

Der oft vorkommende Schwefelniederschlag rührt her von einer Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch eine in der Flüssigkeit enthaltene *oxydierende Substanz*. Diese Substanz kann vornehmlich sein:

a. *Chlor* in kleiner Menge, meist auftretend bei der Untersuchung einer mit Königswasser hergestellten Lösung.

b. *Ferrisalz*. In diesem Falle war die Farbe der ursprünglichen Lösung *gelb* und sie schlug beim Behandeln mit H_2S in *farblos* um (vgl. 98).

c. *Chromat* bzw. freie *Chromsäure*. In diesem Falle war die Farbe der ursprünglichen Lösung *gelb* oder *gelbrot* und sie schlug beim Behandeln mit H_2S in *grün* um (vgl. 90).

2. *Nachweis des Arsens in der ammoniakalischen Lösung.*

Man behandle die ammoniakalische Lösung zunächst durch Kochen mit H_2O_2 und später mit Magnesiamischung genau nach Versuch 68.

3. *Nachweis des Zinns in dem von Ammonkarbonat nicht gelösten Niederschlag.*

Man löse den Niederschlag nach dem Abfiltrieren in einer *kleinen Menge* konzentrierter Salzsäure, gegebenenfalls unter Zusatz *einiger Tropfen* konzentrierter *Salpetersäure* unter Erhitzen. In die mit Wasser etwas verdünnte Lösung stelle man eine Zinkstange. Nach längerem Stehen fällt *metallisches Zinn* schwammig oder in Flocken aus. *Nach Beendigung der Gasentwicklung* wird die Zinkstange abgeputzt, dann entfernt, die Flüssigkeit vom Zinnschwamm abgegossen und dieser in wenig Salzsäure (konzentrierter) durch Erhitzen gelöst. Die Lösung von $SnCl_2$ wird mit $HgCl_2$ geprüft, nach 73.

4. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Arsen im gelben Niederschlag (im Falle des Cadmiumarsenits oder -arsenats als ursprüngliche Substanz) würde sich dieses im Ammonsulfid gelöst haben, während CdS ungelöst zurückblieb.

Um das Arsen also nicht zu übersehen, übersättige man das bei A β zunächst erhaltene *schwefelammoniumhaltige Filtrat* vom ungelösten CdS mit HCl. Erhält man jetzt nicht einen milchigen weißen Niederschlag von Schwefel (aus dem Polysulfidschwefel des gelben Ammonsulfids herrührend), sondern einen flockigen *gelbgefärbten*, so ist Arsen zu vermuten. Man filtriert den gelben Niederschlag ab und untersucht ihn auf Arsen durch Lösen in Ammonkarbonat usw. wie in A α und oben in 2.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0114-1 DFG

B. **Der Niederschlag ist orangerot: Sb.**

Bestätigung in der ursprünglichen Lösung nach 63. 64.

C. **Der Niederschlag ist dunkelgefärbt, braun bis schwarz.**

Er kann enthalten $\overset{II}{Sn}$, Pb, Cu, Bi, $\overset{II}{Hg}$. Neben einem von diesen Metallen kann aber auch noch Arsen vorhanden sein, wenn die ursprüngliche Substanz ein Arseniat oder Arsenit der Metalle dieser Gruppe darstellte.

Untersuchung des in II. C erhaltenen, braun bis schwarz gefärbten Niederschlages.

Man stelle zunächst, durch Einleiten von H_2S in die ursprüngliche Lösung, wie eingangs von II, eine etwas größere Menge des Niederschlages her und filtriere ab.

Man behandle den abfiltrierten schwarzen Niederschlag genau wie in b A, mit Ammonsulfid, filtriere die Lösung, die gegebenenfalls Arsen und Zinn enthält, ab, übersättige sie mit Salzsäure und verfahre zum Nachweis des Zinns bzw. Arsens gerade wie in A α.

Der vom Schwefelammon nicht gelöste Anteil des schwarzen Sulfidniederschlags kann jetzt nur noch eins der Metalle Pb, Cu, Bi, Hg enthalten.

Man kocht den ganzen Niederschlag in einer Schale mit dem zwei- bis dreifachen Volum etwa 15 prozentiger Salpetersäure einige Minuten, verdünnt mit dem vier- bis fünffachen an Wasser und filtriert, wenn der Sulfidniederschlag sich *nicht auflöst*, ihn wieder ab.

a) Es blieb ein Rückstand: HgS.

Man löst den Rückstand in *wenig* Königswasser unter Erhitzen, kocht kurze Zeit, verdünnt die Lösung mit Wasser, filtriert und führt damit die Bestätigungsreaktionen 40 und 41 aus.

b) Es blieb kein Rückstand. Die Lösung enthält: Pb, oder Bi, oder Cu.

Man versetzt die Flüssigkeit mit Ammoniak im *Überschuß* und filtriert einen etwaigen Niederschlag ab.

Rückstand: $Pb(OH)_2$, oder $Bi(OH)_3$ weiß. Man löst den Rückstand in Salpetersäure, versetzt die Lösung mit verdünnter *Schwefelsäure*, im Überschuß und filtriert gegebenenfalls.		Kein Niederschlag: Cu.
Rückstand: SO_4Pb. Man löst den Rückstand in basisch-weinsaurem Ammonium (17) und führt mit der filtrierten Lösung als Bestätigung die Reaktionen 16 und 18 aus. **Pb**	Kein Niederschlag: Bi. Man versetzt mit Ammoniak im Überschuß und erwärmt. Das gefällte $Bi(OH)_3$ wird abfiltriert und in Salpetersäure gelöst. Mit Anteilen der Lösung werden die Reaktionen 44 und 47 ausgeführt. **Bi**	Kupfer. Bei Vorhandensein von Kupfer *blaue Farbe*. Ein Teil der ammoniakalischen Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure *schwach angesäuert* (Lackmus). Mit der sauren Flüssigkeit wird die Reaktion 21 ausgeführt. **Cu**

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0115-6 DFG

III. Gruppe. Gruppenreagenz: $(NH_4)_2S$ in ammoniakalischer Flüssigkeit.

III. Man versetze die ursprüngliche Lösung der Substanz mit Chlorammon, dann mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion, endlich mit Schwefelammon.

I. **Es entsteht kein Niederschlag:** Abwesenheit der Glieder der Eisengruppe. **Man geht zu IV über.**

II. **Es entsteht ein Niederschlag.** Derselbe ist

a) **fleischrötlich: Mangan,** als MnS.

Bestätigung des abfiltrierten Niederschlages durch Versuch 112. In der ursprünglichen festen Substanz nach 111.

b) **bläulichgrün: Chrom,** als $Cr(OH)_3$.

Bestätigung: Man löst eine Probe des abfiltrierten Niederschlags in Natronlauge. Die grüne Lösung wird nach 88 behandelt und aus ihr CrO_4Pb ausgefällt.

Hierzu vergleiche Zusatz 1 der folgenden Seite.

c) **schwarz: Eisen.**

Bestätigung durch Prüfen eines *Teils der ursprünglichen Lösung* mit Kaliumferrocyanid (100) sowie mit Rhodankalium (102) bzw. mit Kaliumferricyanid (94).

Hierdurch wird zugleich die Wertigkeitsstufe des Eisens in der Substanz erkannt.

d) **weiß:** Der Niederschlag kann sein: 1. **Zink**, in der Form von ZnS, oder 2. **Aluminium**, Al, in der Form von $Al(OH)_3$, oder aber 3. ein **Phosphat oder Oxalat eines alkalischen Erdmetalls**, wenn die ursprüngliche Substanz aus einem dieser Salze bestand.

Diese Salze werden nämlich aus ihrer Lösung in Salzsäure durch die *Neutralisation* mit Ammon *unverändert niedergeschlagen.*

Zur Entscheidung hierüber versetze man eine *Probe der ursprünglichen Lösung* mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion und dann weiter mit Natronlauge. Der *zuerst jedenfalls entstehende* Niederschlag wird im *Überschuß der Natronlauge* wieder *aufgelöst* oder *nicht.*

1. **Der Niederschlag löst sich wieder auf:** Zn oder Al.

a) Die Hälfte der *alkalischen* Lösung versetzt man mit etwas *Schwefelwasserstoffwasser*; weißer Niederschlag: Zn (118).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0116-2 DFG

b) Entsteht durch H_2S kein Niederschlag, so versetzt man die andere Hälfte der alkalischen Lösung mit *Ammonchlorid* und erwärmt. Gallertartiger Niederschlag: Al (79).

2. **Der Niederschlag löst sich nicht auf:** Phosphat oder Oxalat eines alkalischen Erdmetalls.

Die Behandlung dieses letzteren Falles siehe unter Zusatz 2.

Zusätze zu Gruppe III.

1. Ist Chrom nach III, b nachgewiesen, so beachte man, ob die *ursprüngliche Substanz* bzw. ihre *Lösung* bereits *grün* war. Dann war das gefundene Chrom in dieser Lösung von vornherein als *Base* vorhanden, als $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ Jon, und man hat in dieser Gruppe *auf ein weiteres Metall keine Rücksicht* mehr zu nehmen.

War jedoch die ursprüngliche Substanz bzw. ihre Lösung *gelb* und wurde sie erst durch die Behandlung mit H_2S grün, so war das Chrom als *Chromsäure* vorhanden. Dann ist noch das *Metall* des Chromats zu suchen, falls es nicht schon in II gefunden ist, z. B. Blei im Bleichromat.

Dieses Metall kann in einer der folgenden Gruppen IV, V, VI stecken und wird dann dort gefunden werden; es kann aber auch, falls es zur Eisengruppe gehört und ein *farbloses Sulfid oder Hydroxyd* liefert (Zn bzw. Al), noch in dem blaugrünen Chromhydroxydniederschlag *mit enthalten sein*. Eine etwas größere Menge des blaugrünen Niederschlags ist deswegen herzustellen und noch folgendermaßen zu behandeln.

Man trockne den Niederschlag, schmelze ihn mit Natriumkarbonat und Kaliumnitrat in einem Tiegel, am besten Platintiegel, und führe ihn so in Natriumchromat über (85). *Löst* sich dann die erkaltete Schmelze *klar* in Wasser, so ist *nur Chromhydroxyd* in dem Niederschlag vorhanden gewesen. Löst sie sich *nicht klar* in Wasser, so filtriert man den Rückstand (CO_3Zn bzw. Al_2O_3) ab, löst ihn in Salzsäure und versetzt diese Lösung zunächst mit Natronlauge im Überschuß. Bei Zn und Al bildet sich eine klare Lösung von Zinkat oder Aluminat. Die Entscheidung zwischen Zn und Al erfolgt dann nach III, d, 1, a und b.

2. *Der weiße Schwefelammonniederschlag ist, wie in III, d, 2. festgestellt, das Phosphat oder Oxalat eines Erdmetalles.*

Zur weiteren Verfolgung dieses etwas schwierigeren Falles benutzt man die ursprüngliche Substanz.

Vorprüfung auf die Natur der Säure.

α) auf *Oxalsäure*. Man verrührt ein wenig der festen ursprünglichen Substanz mit gleichviel feingepulvertem Braunstein (MnO_2) und etwas Wasser in einem Schälchen. Dann setzt man tropfenweise konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Aufbrausen von Kohlensäure: Oxalsäure.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0117-8 DFG

β) auf *Phosphorsäure*. Man löst eine *kleine* Probe der Substanz in etwas Salpetersäure, versetzt mit Molybdänlösung im Überschuß und erwärmt. Gelber Niederschlag: Phosphorsäure (167).

Je nach dem Ausfall dieser Prüfung ist die weitere Behandlung verschieden, da beide Säuren weggeschafft werden müssen, aber auf verschiedene Art.

αα) *Es ist Oxalsäure gefunden worden.*

Man glüht eine passende Menge der ursprünglichen Substanz in einem Tiegel bei ganz schwacher Rotglut und zerstört dadurch die Oxalsäure.

Den Glührückstand löst man in einer gerade ausreichenden Menge verdünnter Salzsäure und prüft diese Lösung auf Ba, Sr, Ca nach IV.

Auf Magnesium braucht im Falle des Oxalats an dieser Stelle keine Rücksicht genommen zu werden, da Magnesiumoxalat durch Ammon in salmiakhaltiger Flüssigkeit nicht niedergeschlagen wird, also auch nicht in den Gruppenniederschlag III übergeht.

ββ) *Es ist Phosphorsäure gefunden worden.*

Trennung der Phosphorsäure von den alkalischen Erden.

Man löst eine Probe der *ursprünglichen Substanz* in möglichst wenig Salzsäure. Die Lösung wird mit Ammonkarbonat vorsichtig neutralisiert, bis eben eine kleine Fällung eintritt, die dann wieder in ein bis zwei Tropfen Salzsäure gelöst wird. Alsdann setzt man etwas *Ammonacetat* hinzu und tropfenweise *Ferrichlorid*. Es entsteht eine Fällung von gelblichem Ferriphosphat. Die Ferrichloridlösung wird vorsichtig so lange hinzugesetzt, bis die über dem Ferriphosphatniederschlag stehende Flüssigkeit rotbräunlich gefärbt ist. Das Ganze wird dann, gegebenenfalls nach Zusatz von etwas Wasser, zum Sieden erhitzt und *kochendheiß abfiltriert*. Das Filtrat muß farblos sein, andernfalls versetze man es mit ein paar Tropfen Ammon, erhitze nochmals und filtriere wiederum.

Im Filterrückstand ist jetzt die gesamte Phosphorsäure als Ferriphosphat enthalten, im klaren *Filtrat* ist eins der *Erdmetalle* Ca, Sr, Ba, Mg.

Ermittelung des Erdmetalls.

Diese von Phosphorsäure befreite Lösung des Erdmetalls prüfe man jetzt nach IV und V auf Ca, Sr, Ba, Mg.

IV. Gruppe. Gruppenreagenz: $CO_3(NH_4)_2$.

IV. Zu einem Teil der ursprünglichen Lösung setzt man Chlorammonium, dann Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion, endlich *Ammonkarbonat* und erwärmt einige Minuten gelinde.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0118-3 DFG

a) Es entsteht **kein Niederschlag:** Abwesenheit von alkalischen Erden. **Man geht zu V über.**

b) Es entsteht ein **Niederschlag:** Ca, Sr, Ba.

Man filtriere den Niederschlag ab und wasche ihn aus. Dann löse man ihn in *möglichst wenig* Salzsäure und verdünne mit etwas Wasser. Zu *einem Teil* der filtrierten, völlig *klaren* Lösung setze man ebensoviel klares *Gipswasser*, SO_4Ca.

Es entsteht:

1. *Sofort* Trübung bzw. Niederschlag: Ba.
2. Anfangs keine Trübung, jedoch *nach einigen Minuten*: Sr.
3. Keine Trübung, selbst nicht nach längerer Zeit: Ca.

Bestätigungsreaktionen

zu 1. Man versetze einen Teil der sehr schwach salzsauren Lösung des *Ammonkarbonatniederschlags* mit neutralem (gelbem) Kaliumchromat: Fällung von CrO_4Ba (130);

zu 2. Rote Flammenfärbung durch die *ursprüngliche Substanz* bzw. ihre konzentrierte Salzsäurelösung beim Einführen in die Bunsenflamme am Platindraht (132);

zu 3. Ein Teil der *ursprünglichen Lösung* der Substanz wird mit ein bis zwei Gramm Ammonsulfat versetzt, aufgekocht und filtriert. Zum klaren Filtrat, das jetzt weder Ba noch Sr enthalten kann, setzt man Ammonoxalat. Fällung: C_2O_4Ca (127).

V. Gruppe. Gruppenreagenz: PO_4Na_2H.

Zu der Probe der ursprünglichen Lösung, die, nach IV mit NH_4Cl, NH_3 und dem Gruppenreagenz $CO_3(NH_4)_2$ versetzt, keinen Niederschlag lieferte, setze man ohne weiteres Natriumphosphat. Entsteht nicht sofort ein *kristallinischer* Niederschlag, so versuche man, ob Reiben der Gefäßwände mittels eines Glasstabes ihn nicht hervorruft. V.

Kein Niederschlag: Man geht zu VI über.

Niederschlag: Magnesium (142).

VI. Gruppe.

Einen Teil der ursprünglichen festen Substanz, oder, falls von vornherein eine Lösung vorliegt, eine Probe ihres Verdampfungs- VI.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0119-2 DFG

rückstandes erhitze man mit Natronlauge im Reagierzylinder. Man erhält

ammoniakalische Dämpfe (150): **Ammonium,**

keine ammoniakalischen Dämpfe: Alkalien.

Man prüfe die ursprüngliche Substanz in konzentrierter Lösung:

a) nach dem Neutralisieren durch KOH nach 143 auf Na;

b) nach 146 auf K.

In Wasser, Salzsäure und Königswasser unlösliche Körper.

Die Zahl derartiger „*unlöslicher*" Körper ist im allgemeinen nicht groß. Von den natürlichen unlöslichen Silikaten, Fluoriden usw. soll hier abgesehen und der Nachweis nur auf die häufig in der Analyse auftretenden *schwerlöslichen Sulfate des Bleis, Strontiums* und *Baryums* beschränkt werden.

Eine kleine Probe der unlöslichen ursprünglichen Substanz rühre man auf einem Porzellantiegeldeckel mit Ammonsulfid an. Wird die Substanz

a) **schwarz,** so ist **wahrscheinlich Bleisulfat** vorhanden.

Nachweis des SO_4Pb.

Man koche eine Probe der Substanz mit einer konzentrierten Lösung von CO_3Na_2 eine Zeitlang, filtriere und wasche gut aus. Im *Filtrate* prüfe man nach Übersättigung mit Salzsäure mittels $BaCl_2$ auf Schwefelsäure (153).

Den *Filterrückstand,* der jetzt ganz oder doch zum großen Teil CO_3Pb darstellt, behandele man mit etwas Salpetersäure, filtriere, falls nötig, und weise in der Lösung das Blei nach 16 bzw. 18 nach.

b) **nicht gefärbt,** so **fehlen Schwermetalle.**

Man menge dann eine Probe der Substanz mit dem Vier- bis Fünffachen eines Gemisches aus gleichen Teilen wasserfreien Natrium- und Kaliumkarbonats, und schmelze in einem Tiegel bis zum ruhigen Fluß, in dem die Masse einige Minuten erhalten wird.

Die erkaltete Schmelze wird mit *Wasser* behandelt, das Unlösliche abfiltriert und auf dem Filter *vollständig* ausgewaschen. Das Filtrat prüfe man nach Übersättigen mit Salzsäure mittels $BaCl_2$ auf Schwefelsäure; den Filtrierrückstand (CO_3Ba bzw. CO_3Sr) behandle man mit der zur Lösung der Karbonate gerade ausreichenden Menge Salzsäure, filtriere klar, wenn nötig, und prüfe die Lösung auf Ba bzw. Sr wie oben in IV b.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0120-4 DFG

Prüfung auf Säuren, Anionen.

Für die Prüfung auf Säuren, Anionen, ist es bis jetzt nicht gelungen, entsprechend dem Verfahren bei Aufsuchung der Metalle, der Kationen, einen allen Anforderungen entsprechenden systematischen Gang aufzustellen. Man verfährt vielmehr in der Regel so, daß man in *gesonderten Versuchen* auf *jede einzelne der vermuteten Säuren* prüft.

Da man durch die *vorangegangene Prüfung auf Kationen* das vorhandene Metall kennt, so verschafft man sich für die Ermittelung des Anions bedeutende Erleichterung, wenn man die Löslichkeitsverhältnisse der zur Untersuchung vorliegenden Substanz sachgemäß in Betracht zieht.

So erscheint es beispielsweise überflüssig, eine in *Wasser* zu neutraler bzw. schwach-saurer Flüssigkeit *leicht auflösliche* Substanz, in welcher etwa Blei oder Baryum gefunden wurde, auf Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure zu prüfen; denn diese Säuren bilden mit den beiden Metallen schwerlösliche Verbindungen.

Ebenso kann bei einem in *Wasser unlöslichen* Salze, das etwa Magnesium oder Kupfer enthält, die Untersuchung auf Salpetersäure und Schwefelsäure meist ruhig wegfallen.

Zur Orientierung über die Löslichkeitsverhältnisse der von den wichtigsten hier in Betracht kommenden Säuren gebildeten Salze diene die folgende kleine Übersicht.

Es lösen sich in Wasser: Alle Salze der Säuren NO_3H (mit Ausnahme einiger basischer Schwermetallsalze); NO_2H; $C_2H_4O_2$; SO_4H_2 (mit Ausnahme des Ba-, Sr-, Ca-, Pb-Salzes); HCl, HBr, HJ (mit Ausnahme des Ag-, Hg-, Pb-, Cu-Salzes).

Es sind *unlöslich in Wasser*, jedoch *löslich in Säuren* die Salze, denen die Säuren bzw. Säureanhydride: CO_2; As_2O_3; As_2O_5; CrO_3; P_2O_5; SO_3H_2; B_2O_3; $C_2O_4H_2$ zugrunde liegen.

Eine Ausnahme machen bei allen diesen Säuren die Salze der *Alkalien*; diese sind in Wasser löslich.

Vorprüfung.

In einzelnen Fällen wird man die in Frage kommende Säure bereits bei der Prüfung auf Metalljonen im Laufe des gewöhnlichen Analysengangs ermittelt haben. So die *Chromsäure*, die *arsenige Säure*, die *Arsensäure*. Andere, wie die *Kohlensäure* der Karbonate, der *Schwefelwasserstoff* der Sulfide, werden sich häufig beim Lösen der Substanz in Säuren durch Aufbrausen bzw. Geruch bereits bemerklich gemacht haben.

Vor der eigentlichen Prüfung auf die anderen Säuren empfiehlt sich in jedem Falle die Vornahme einer summarischen Vorprüfung.

Man übergieße eine Probe der *ursprünglichen Substanz* (eine Messerspitze) in einem Reagierzylinder

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0121-9 DFG

1. mit *verdünnter Schwefelsäure* oder auch Salzsäure und erwärme später gelinde.

Man beobachtet dann unter Umständen:

Aufbrausen:	**Geruch** nach:	**Rote Dämpfe:**
CO_2 (Beweis nach 184)	Blausäure (Cyanverbindungen) Schwefelwasserstoff (Sulfide) Schwefliger Säure (Sulfite);	Salpetrige Säure

2. mit etwa dem vier- bis fünffachen Volum *konzentrierter Schwefelsäure* und erhitze, allmählich *stärker*, jedoch nicht bis zum Sieden der Schwefelsäure. Man beobachtet dann:

Entwicklung von Gasen:		**Keine Gasentwicklung**	**Schwärzung:**
farblosen:	**gefärbten:**		unter Kohleabscheidung (und CO_2-, CO- und SO_2-Entwicklung)
HCl; NO_3H; CO_2; H_2S; SO_2; $CO_2 + CO$ (aus Oxalsäure); Essigsäuredämpfe.	braungelb: Br rot: N_2O_3 violett: J gelbgrün: ClOH.	Borsäure Phosphorsäure Schwefelsäure	Weinsteinsäure.

Für die folgende, eigentliche Prüfung auf Säuren ist es zur Vermeidung störender Nebenreaktionen nützlich, die Säuren lediglich in Form von Salzen eines Metalls der Alkalien oder alkalischen Erden in Lösung zu haben.

Hat demnach die Untersuchung ergeben, daß in der Substanz ein *Schwermetall* vorhanden ist, so wird man am besten letzteres zuerst wegschaffen. Vgl. Vorbemerkung Seite 82.

Herstellung der Lösung zur Prüfung auf Säuren.

a) Man kocht etwa 1—2 g der feingeriebenen ursprünglichen Substanz mit 5—6 g kristallisiertem Natriumkarbonat und etwa 30 cc Wasser in einer Porzellanschale eine Viertelstunde lang heftig unter Ersatz des verdampfenden Wassers. Ist Ammoniak in der Substanz vorhanden, so ist das Kochen bis zur Entfernung des Ammoniaks fortzusetzen. Man filtriert dann den Metallkarbonat- bzw. Hydroxydniederschlag ab. Im Filtrat findet sich *neben dem überschüssigen* CO_3Na_2 die vorhandene Säure als Natriumsalz.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0122-5 DFG

b) *Das hier beschriebene einfache Verfahren wird umständlicher, wenn bei der vorausgegangenen Prüfung auf Kationen Arsen, Antimon, manchmal auch Zinn gefunden wurden.* Diese nämlich, als Säurebildner, gehen auch in die Sodalösung über und müssen aus dieser noch weggeschafft werden.

Man stellt zunächst die Sodalösung nach a) her und prüft in einem *kleinen Teilchen* derselben, nachdem dieses mit etwas Salzsäure *übersättigt* ist, mit $BaCl_2$ auf SO_4'' (153). Alsdann säuert man die *ganze übrige Sodalösung* mit verdünnter Schwefelsäure an, erwärmt und fällt aus ihr durch Schwefelwasserstoff das Arsen oder Antimon (Zinn) aus. Nachdem dann noch aus dem Filtrat des Schwefelwasserstoffniederschlags der H_2S durch gelindes Erwärmen und Hindurchleiten von Luft vollständig vertrieben ist, können mit der erhaltenen Flüssigkeit die nachfolgend angegebenen Proben 1—8 auf die einzelnen Anionen (außer SO_4'', worauf ja schon vorher geprüft war) ausgeführt werden.

Ein Übersättigen mit *Säure* bei diesen Proben ist dann natürlich nicht mehr nötig. Bei Oxalsäure nach 5 übersättigt man vielmehr mit Ammon. Bei Borsäure (7) übersättigt man zunächst mit *kohlensaurem Natrium*, dann *ganz schwach* mit *Salzsäure*. Bei (8), zur Prüfung auf Weinsäure, neutralisiere man die Lösung vorher genau mit etwas Kalilauge.

Mit der so vorbereiteten Lösung werden, *jedesmal in gesonderten Teilen derselben*, folgende Reaktionen ausgeführt. Man prüft, wenn die Sodalösung lediglich nach a dargestellt war, also keine Behandlung mit Schwefelwasserstoff (nach b) nötig gewesen war, folgendermaßen:

1. *nach Übersättigen mit Salpetersäure auf Halogenwasserstoffsäuren.*

   Ein Niederschlag mit Silbernitrat zeigt das Vorhandensein von Cl' oder Br' oder J' oder auch CN' an (Vgl. Versuche 170. 171. 173. 221.)

   Löst sich der abfiltrierte Niederschlag leicht in *Ammonkarbonat*, so ist nur Chlorjon, vielleicht auch Cyanjon vorhanden.

   Löst er sich nicht leicht in Ammonkarbonat, so prüft man *in einzelnen Teilen der Flüssigkeit* auf

   Br' nach 172.
   J' nach 174. 175.

   Cyanjon wird bei der Vorprüfung meistens schon durch den Blausäuregeruch erkannt sein. Man prüfe zur Vorsicht darauf nach 222 bzw. 223.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0123-1 DFG

2. *nach Übersättigen mit Salzsäure auf Schwefelsäure.*
Ein Niederschlag mit $BaCl_2$ zeigt Schwefelsäure an (153).

3. *nach Übersättigung mit Schwefelsäure auf Salpetersäure.*
Man benutze die Eisenvitriolreaktion (161).

4. *nach Übersättigung mit Salpetersäure auf Phosphorsäure.*
Man prüfe mit Molybdänlösung nach Versuch 167.

5. *nach dem Übersättigen mit Essigsäure auf Oxalsäure.*
Man prüfe mit Gipswasser nach Versuch 207.

6. *auf Essigsäure.*

Nach Versuch 202. Kann unter Umständen auch mit der ursprünglichen Substanz ausgeführt werden.

7. *auf Borsäure.*

Ein Teil der Lösung wird mit Salzsäure versetzt, bis die Flüssigkeit auf *Lackmus sauer* reagiert, und dann die Curcumareaktion (Versuch 183) ausgeführt.

Ein anderer Teil der Lösung wird zur Trockene verdampft (bei Abwesenheit von Kupfer kann auch die ursprüngliche Substanz *direkt* benutzt werden) und mit dem Rückstand Versuch 181 angestellt.

8. *auf Weinsäure.*

Man übersättige einen Teil der Lösung vorsichtig mit *konzentrierter* Essigsäure und füge (nach 212) eine konzentrierte Lösung von Kaliumacetat hinzu. Einen anderen Teil der mit Essigsäure übersättigten Lösung versetze man mit Calciumchlorid und dann mit Ammoniak im Überschuß. (213 und 214.)

Andere etwa vorhandene Säuren werden in der Vorprüfung bereits erkannt sein oder wenigstens Andeutungen für ihr Vorhandensein gegeben haben. Zu Spezialreaktionen auf diese dienen die im Abschnitt Säuren, Seite 82 u. f., enthaltenen Beschreibungen ihrer Reaktionen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0124-6 DFG

3. Reaktionen von Kohlenstoffverbindungen, sogenannter „organischer" Körper.

Die nachfolgenden Übungen sollen in erster Linie eine Bekanntschaft mit wenigstens einigen der Hauptkörpergruppen der organischen Chemie vom praktisch-chemischen Standpunkte aus vermitteln. Die Repräsentanten dieser Gruppen sind aber gleichzeitig so gewählt, daß sie in näherer Beziehung zur Medizin stehen.

Alkohole.

Werden in einer Molekel eines *aliphatischen Kohlenwasserstoffs*, 185
z. B. Methan CH_4, Äthan C_2H_6, Propan C_3H_8 usw. Wasserstoffatome durch *Hydroxylgruppen* ersetzt, so entstehen *Alkohole*.

Tritt in eine Molekel des Kohlenwasserstoffs *eine* Hydroxylgruppe ein, so entsteht ein *einwertiger Alkohol*, treten *zwei* Hydroxylgruppen ein, so entsteht ein *zweiwertiger Alkohol* usw.

Methylalkohol (Holzgeist), CH_3OH.

Einfachster einwertiger Alkohol. Farblose, mit Wasser sich 186
mischende Flüssigkeit, von „geistigem" Geruch und brennendem Geschmack. Siedepunkt 67° (bei 760 mm), Dichte 0,796 (20°).

In der **Heilkunde** wird der Methylalkohol nicht verwendet. Bei mißbräuchlicher Anwendung als *Genußmittel* an Stelle des gewöhnlichen Äthylalkohols hat er sich als viel *giftiger* als dieser erwiesen. Vielleicht, weil er im Organismus zum Teil wenigstens in giftige *Oxydationsprodukte*, Formaldehyd (siehe unten) und Ameisensäure, übergeht.

In der Technik dient der Methylalkohol, der Holzgeist, zum „*Denaturieren*", „*Vergällen*" des gewöhnlichen Äthylalkohols, des Weingeistes.

Der Methylalkohol wird im großen gewonnen aus dem Produkte der trockenen Destillation des Holzes, dem rohen „*Holzessig*".

Der rohe Holzessig (Acetum pyrolignosum crudum) dient in der **Heilkunde**, mit Wasser verdünnt, *äußerlich* als Antiseptikum. Denn er enthält neben Essigsäure und Methylalkohol noch wechselnde Mengen von Aceton, Phenole (s. später) und andere Teerbestandteile.

Äthylalkohol (Weingeist), $C_2H_5 \cdot OH$.

Einwertiger Alkohol des Äthans. Farblose Flüssigkeit vom 187
Siedepunkt 78,3° (760 mm), Dichte 0,789 (20°), mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0125-2 DFG

In der **Heilkunde** in zwei Stärken verwendet:

a) als Spiritus. Dichte 0,830—0,834 (91,3—90,1 Vol.-% C_2H_6O);

b) als Spiritus dilutus. Dichte 0,892—0,896 (69—68 Vol.-% C_2H_6O).

188 In beiden besprochenen Alkoholen ist das die für Alkohole charakteristische *Hydroxylgruppe* führende Kohlenstoffatom noch mit zwei Wasserstoffatomen verbunden, sie enthalten also die Gruppe $-C^{H_2}_{OH}$. Solche Alkohole werden als *primäre* bezeichnet.

Findet sich in einem Alkohol das mit dem Hydroxyl verbundene Kohlenstoffatom nur noch mit *einem* Wasserstoffatom verbunden, enthält er also die Gruppe $> C^{H}_{OH}$, so bezeichnet man ihn als *sekundären* Alkohol. Führt er aber die Gruppe $\equiv COH$, steht also das hydroxylführende Kohlenstoffatom *unmittelbar* gar nicht mehr mit Wasserstoffatomen, sondern nur noch mit anderen Kohlenstoffatomen in Verbindung, so heißt der Alkohol ein *tertiärer*.

Ein in der **Heilkunde** angewendeter *tertiärer* Alkohol ist der *tertiäre Amylalkohol*, $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!\!COH$. Er wird unter dem Namen *Amylenhydrat* (Amylenum hydratum) als Schlafmittel benutzt.

Oxydation der Alkohole.

189 Bei der Oxydation liefern die *primären Alkohole* zunächst *Aldehyde*, z. B. gibt der Äthylalkohol

$$CH_3 \cdot CH_2OH \xrightarrow{O} CH_3 \cdot C^{=O}_{-H}, \text{ Acetaldehyd.}$$

Die *Aldehyde* gehen ihrerseits bei weiterer Oxydation in *Karbonsäure* über, z. B. liefert der Acetaldehyd

$$CH_3 \cdot C^{=O}_{-H} \xrightarrow{O} CH_3 \cdot C^{O}_{OH}, \text{ Essigsäure.}$$

Die *Aldehyde* (Name bedeutet Alkohol dehydrogenatus) enthalten also die für sie charakteristische[1]) Gruppe COH, die *Karbonsäuren* führen die für Säuren charakteristische Gruppe COOH, die *Carboxylgruppe*.

---

[1]) Man beachte die Verschiedenheit der COH Gruppe der Aldehyde und der tertiären Alkohole (188). Tertiäre Alkohole $\equiv C-OH$; Aldehyde $-C^{=O}_{-H}$.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0126-8 DFG

Formaldehyd (Methylaldehyd), H · COH. 190

Der Formaldehyd wird im großen durch Oxydation des Methylalkohols, des Holzgeistes, durch Luft bei Gegenwart von erhitztem Kupfer dargestellt. Bei gewöhnlicher Temperatur ist er gasförmig, in Wasser leicht löslich.

Man erhitze ein zu einem Röllchen von 5—10 cm Länge aufgewickeltes Stück Kupferdrahtnetz in der Bunsenflamme zum Glühen. Das Drahtgewebe oxydiert sich oberflächlich zu festem CuO. Man läßt es dann in *heißem* Zustande in einen bereitgestellten Reagierzylinder gleiten, in dem etwa 1 cc (nicht mehr) Methylalkohol sich befindet.

Während das Kupferoxyd des Netzes zu blankem Kupfer reduziert wird, oxydiert sich der Methylalkohol zu Formaldehyd:

$$CH_3OH + CuO = HCOH + Cu + H_2O,$$

der leicht an seiner Reizwirkung auf Nase und Augen erkenntlich ist.

Eine wässerige, etwa 30% H · COH haltende Lösung des Formaldehyds dient unter dem Namen *Formalin* (Formaldehyd solutus) als ausgezeichnetes Desinfektionsmittel. Beim Verstäuben des Formalins dringt der gasförmige, für Bakterien äußerst giftige Formaldehyd in alle Zwischenräume von Möbeln, Kleidern, Wandbekleidungen usw. leicht ein, ohne, wie das zu ähnlichen Zwecken verwendbare Chlor (vgl. Chlorkalk, 178), Farben und Stoffe anzugreifen.

Auch die **Zahnheilkunde** verwendet das *Formalin* in manchen Fällen als Zusatz zu desinfizierenden Pasten.

Alle Aldehyde oxydieren sich leicht zu den ihnen entsprechenden Säuren. Bringt man sie daher mit geeigneten gelösten Metallsalzen zusammen, so reduzieren sie die Metalljonen zu Metall bzw. zu einer niederen Oxydations-, Wertigkeitsstufe des Metalls.

1. Man versetze 2—3 cc Silbernitratlösung und 5 cc Wasser mit verdünnter Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion. Den braunen Niederschlag von Silberhydroxyd löse man durch *tropfenweises* vorsichtiges Zufügen von Ammoniak. Zu der ammoniakalischen Silberlösung gebe man *einige Tropfen Formalin* und erwärme *ganz gelinde*. Das Silber wird metallisch abgeschieden, oft in Form eines Silberspiegels. 191
2. Zu etwa 10—15 cc Fehlingscher Lösung (hierüber siehe 257) setze man einige Tropfen *Formalin* und erhitze. Unter Übergang des Formaldehyds in Ameisensäure wird rotes Cuprooxyd, Kupferoxydul, Cu_2O, abgeschieden. 192

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0127-3 DFG

193 Mit Ammoniak bildet Formaldehyd leicht das *Hexamethylentetramin*, $(CH_2)_6N_4$.

Man versetze etwa 5—10 cc Formalin mit konzentriertem Ammoniak im Überschuß und dampfe *auf dem Wasserbade* in einem Porzellanschälchen ein. Es hinterbleibt eine weiße, kristallinische, in Wasser sehr leicht lösliche Masse, das Hexamethylentetramin.

$$6\,H \cdot COH + 4\,NH_3 = (CH_2)_6N_4 + 6\,H_2O.$$

In der **Heilkunde** dient das Hexamethylentetramin unter dem Namen Urotropin (auch Formin, Aminoform, Uriton genannt) *innerlich* als Mittel gegen Blasenleiden und Gicht. Durch Abspaltung von Formaldehyd wirkt es im Urin antiseptisch und soll weiter durch Bildung von verhältnismäßig leicht löslicher Diformaldehydharnsäure (löslich in 300—400 Teilen Wasser) die sehr schwer lösliche Harnsäure (siehe 225, löslich bei 18° in etwa 80 000 Teilen Wasser) der Blasensteine und der gichtischen Konkretionen auflösen.

Das Urotropin ist eine einsäurige Base. Das *salicylsaure* Salz des Urotropins, das Saliformin, wird *innerlich* zu ähnlichen Zwecken verwendet. ebenso das *sulfosalicylsaure* Hexamethylentetramin, das Hexal, $(CH_2)_6N_4 \cdot SO_3H \cdot C_6H_3(OH) \cdot COOH$, wie das *sekundäre sulfosalicylsaure* Hexamethylentetramin

$$[(CH_2)_6N_4]_2 \cdot SO_3H \cdot C_6H_3(OH) \cdot COOH,$$ das Neohexal.

Auch das *kampfersaure* Salz des Hexamethylentetramins, das Amphotropin.

Überhaupt werden in neuerer Zeit eine große Anzahl Präparate, die sich aus *Formaldehyd* in Verbindung mit den verschiedensten Stoffen zusammensetzen, als *innerliche* und *äußerliche* Heilmittel empfohlen.

Acetaldehyd, $CH_3 \cdot COH$.

Äthylalkohol wird durch Oxydationsmittel in Acetaldehyd $CH_3 \cdot CHO$ und weiter zum Teil auch in Essigsäure $CH_3 \cdot CO_2H$ übergeführt.

194 Man versetze einige cc Alkohol mit etwas Schwefelsäure und gelöstem Kaliumbichromat. Beim Erhitzen färbt sich die Flüssigkeit grün durch Reduktion des Chromats zu Chromsulfat; zugleich tritt der erstickende Geruch des Acetaldehyds auf.

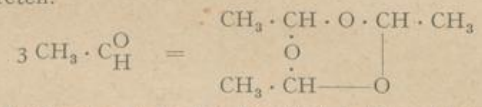
$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH + O = CH_3 \cdot CHO + H_2O.$$

Der reine *Acetaldehyd* ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkte 21°, von unangenehmem, erstickendem Geruche. Er gibt die gleichen Reduktionserschei-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0128-9 DFG

nungen wie oben der Formaldehyd. Bei gewöhnlicher Temperatur geht er durch Einwirkung geringer Mengen von Mineralsäuren (H_2SO_4, HCl) in den gleichfalls flüssigen *Paraldehyd* über.

Der *Paraldehyd* ist ein *Polymeres* des gewöhnlichen Acetaldehyds; drei Molekeln des letzteren sind zu einer Molekel Paraldehyd zusammengetreten.



In der **Heilkunde** dient der *Paraldehyd* (Paraldehydum) als zwar schwächeres, dafür aber nur geringe Giftigkeit zeigendes Schlafmittel.

Säuren.

Führt eine Säuremolekel nur *eine einzige Karboxylgruppe*, COOH, 195
so stellt sie eine *einbasische* Säure, eine *Monokarbonsäure* dar (z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Benzoesäure); enthält sie *zwei Karboxylgruppen*, so bezeichnet man sie als eine *zweibasische Säure*, eine *Dikarbonsäure* (z. B. Oxalsäure).

Monokarbonsäuren.

a. acyklische (aliphatische) Monokarbonsäuren.

Ameisensäure, H · COOH. 196

Formiatjon H · COO′.

Die Ameisensäure entsteht durch Oxydation des Formaldehyds. *Technisch* gewinnt man sie meist durch Einwirkung von Oxalsäure auf Glyzerin oder in neuerer Zeit durch Einwirkung von Generatorgas (CO) auf Alkalihydroxyde bei ca 200°. CO + NaOH = HCOONa. — In reinem Zustande stellt sie eine farblose flüchtige Flüssigkeit von stechendem Geruch dar.

In der **Heilkunde** bezeichnet man als Acidum formicicum (formica, die Ameise) eine 25prozentige wässerige Lösung von H · COOH. Eine 4prozentige weingeistig-wässerige Lösung des Acidum formicicum dient unter dem Namen Spiritus formicarum *äußerlich* als hautreizendes Einreibemittel.

Versuchsmaterial: 25 *proz. Ameisensäure.*

1. Man versetze Ameisensäure mit Bleiessig (gelöstem basischem Bleiacetat, siehe S. 11). Es fällt ein weißer kristallinischer Niederschlag: Bleiformiat $(H \cdot COO)_2Pb$. Das bei gewöhnlicher Temperatur schwer lösliche Salz kann aus Wasser umkristallisiert werden. 197
2. Man verdünne ca. 1 cc Ameisensäure mit etwa 5 cc Wasser und trage so lange *gelbes* Quecksilberoxyd, HgO (36), 198

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0129-8 DFG

ein, bis sich nichts mehr löst. Die abfiltrierte klare Lösung erhitzt man zum Kochen. Allmählich scheidet sich unter Entwicklung von Kohlendioxyd (Zerfall der Ameisensäuremolekel) *metallisches Quecksilber* ab.

$$H \cdot COOH + HgO = Hg + CO_2 + H_2O.$$

199 3. Man erhitze eine verdünnte Lösung (wie in 2) von Ameisensäure mit Zusatz von Silbernitrat. Sie färbt sich dunkel von abgeschiedenem metallischem Silber.

Freie Ameisensäure ist, ebenso wie ihr Natriumsalz, das Natriumformiat $H \cdot COONa$, ein kräftiges, in der Analyse manchmal benutztes *Reduktions*mittel für edlere Metalle (Gold, Silber, Platin, Quecksilber); sie ähnelt darin den Aldehyden.

200 **Essigsäure,** $CH_3 \cdot CO_2H$ und Acetate $CH_3CO_2\overset{I}{M}$.

Acetjon $C_2H_3O_2'$.

Technisch wird die Essigsäure in großen Mengen durch trockene Destillation des Holzes gewonnen (aus dem rohen Holzessig, 186.)

In der **Heilkunde** dient die *konzentrierte Essigsäure* (Acidum aceticum) mit einem Gehalt von wenigstens 96% $C_2H_4O_2$ *äußerlich* als Ätzmittel; eine verdünnte Lösung von Essigsäure, der *Essig* (Acetum), mit 6% $C_2H_4O_2$, wird zu kühlenden Waschungen usw. benutzt.

Salze der Essigsäure mit verschiedenen Metallen, *Acetate*, finden äußerliche und innerliche Anwendung, jedoch ist in ihnen häufig das Metalljon, nicht das Acetjon das Wirksame.

Versuchsmaterial: *Natriumacetat*, $CH_3 \cdot CO_2Na$.

201 1. Man versetze eine verdünnte Lösung von Natriumacetat mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung. Es entsteht eine *dunkelrote* Färbung von *Ferriacetat*, $(CH_3 \cdot CO_2)_3\overset{III}{Fe}$.

Eine ähnliche blutrote Färbung tritt mit Eisenchlorid ein, wenn eine Schwefelcyanverbindung vorhanden ist (vgl. Versuch 102). Zur Unterscheidung beider Färbungen schüttelt man die rote Reaktionsflüssigkeit mit Äther. Ist die Färbung durch Eisen*acetat* herbeigeführt, so scheidet sich der Äther *farblos* auf der Oberfläche der Mischung wieder ab, ist Eisen*rhodanid* vorhanden, so geht dies in den Äther über und derselbe färbt sich *dunkelrot*.

Man führe zum Vergleich den Versuch mit Kaliumsulfocyanat, Eisenchlorid und Äther aus.

202 2. Man übergieße eine Messerspitze Natriumacetat in einem Reagierröhrchen mit einigen Kubikzentimetern Alkohol, setze vorsichtig tropfenweise unter Umschütteln 5—10

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0130-9 DFG

Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzu und erwärme gelinde. Es findet Esterbildung statt. Nach der Gleichung:

$$CH_3CO_2H + C_2H_5OH = CH_3CO_2C_2H_5 + H_2O$$

entsteht *Äthylacetat*, $CH_3 \cdot CO_2C_2H_5$, Äthylessigester, gewöhnlich „Essigäther" genannt, eine durch ihren charakteristisch erfrischenden Geruch ausgezeichnete, flüchtige Flüssigkeit. Der Essigäther (Aether aceticus) wird auch in der Heilkunde äußerlich und *innerlich* als belebendes Mittel verwendet. Über Ester im allgemeinen siehe 182.

Sind in einem nach (202) zu prüfenden Stoffe leicht Sauerstoff abgebende Substanzen vorhanden, so können sich aus dem zugesetzten Alkohol unter Umständen auch andere flüchtige und riechende Körper bilden, deren Geruch aber von dem des Essigesters doch leicht zu unterscheiden ist. *Chromate* liefern z. B. *Acetaldehyd* (194) von erstickendem Geruche, *Nitrate* geben unter gleichzeitiger Aldehydbildung *Salpetrigsäureäthylester*, $NO_2 \cdot C_2H_5$, von angenehmem Geruch.

Eine weingeistige Lösung von Salpetrigsäureäthylester findet in der Heilkunde unter dem Namen Spiritus aetheris nitrosi zuweilen *innerliche* Verwendung.

b. Karbocyklische (aromatische) Monokarbonsäuren.

Benzoesäure. Phenylameisensäure $C_6H_5 \cdot COOH$. 203

Die Benzoesäure enthält, im Gegensatz zu den aliphatischen Säuren, den Rest C_6H_5 des ringförmigen, *karbocyklischen* Benzols C_6H_6. Sie kommt in der Natur in einigen Harzen vor; sie läßt sich aber auch *synthetisch* gewinnen, z. B. durch Oxydation des Benzaldehyds $C_6H_5 \cdot COH$ und des Kohlenwasserstoffs Toluol $C_6H_5 \cdot CH_3$.

In der **Heilkunde** wird nur die aus *Siambenzoeharz* durch Sublimation dargestellte *natürliche Benzoesäure* (Acidum benzoicum e resina) benutzt. Diese Säure enthält noch andere, von der Art der Darstellung herrührende brenzliche *„empyreumatische"* Nebenbestandteile, die zur Wirksamkeit beitragen. Die Benzoesäure wirkt antiseptisch; sie dient *innerlich* als Expektorans, *äußerlich* als Bestandteil von Mundwässern.

Die Benzoesäure ist unverändert sublimierbar. 204

1. Man erhitze einige Kristalle derselben in einem *trockenen* Reagierzylinder allmählich, am besten in einem kleinen Sandbade, einem mit Sand teilweise gefüllten Porzellantiegel. Die Säure schmilzt (bei 120°), siedet (bei 250°) und die Dämpfe verdichten sich im kälteren Teile des Röhrchens zu Kristallen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0131-5 DFG

Die freie Benzoesäure ist in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur wenig löslich, (bei 20° bedarf ein Gramm derselben etwa 450 cc Wasser zur Lösung, bei 75° nur 45 cc).

2. Man löse Benzoesäure unter Erhitzen zum Sieden in der eben zur klaren Lösung genügenden Menge Wasser und lasse abkühlen. Die Säure kristallisiert in hübschen Blättchen aus.

Leichtlöslich sind die Alkalisalze derselben, die Benzoate; durch Übersättigen ihrer nicht ganz verdünnten Lösungen mit einer Mineralsäure wird daher die Benzoesäure aus denselben frei gemacht und abgeschieden.

3. Man löse etwas Benzoesäure in ein wenig Natronlauge (oder Ammoniak) auf und versetze die etwas verdünnte klare Lösung mit Salzsäure: es fällt ein kristallinischer Niederschlag von freier Benzoesäure.

Die Benzoesäure läßt sich durch Reduktionsmittel in ihren Aldehyd, den Benzaldehyd, verwandeln.

4. Man übergieße ein Stückchen Natriumamalgam in einem Reagierzylinder mit verdünnter Schwefelsäure und bringe eine kleine Menge Benzoesäure zu dieser Mischung. Es tritt bald der bittermandelartige Geruch des Benzaldehyds auf.

$$C_6H_5 \cdot COOH + 2\,H = C_6H_5 \cdot C\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown O \end{matrix} + H_2O.$$

5. Man erhitze Benzoesäure, mit einem Überschuß von Natronkalk gemischt, in einem trockenen Reagierzylinder. Die Säure zersetzt sich und es wird Benzol, C_6H_6, abgespalten.

$$C_6H_5 \cdot COOH + 2\,NaOH = CO_3Na_2 + H_2O + C_6H_6.$$

Man erkennt das Benzol am Geruch; es läßt sich anzünden und verbrennt mit stark rußender Flamme.

Diese Reaktion mit Natronkalk ist von allgemeiner Bedeutung und daher für die organische Chemie wichtig. Bei den Säuren sowohl der karbozyklischen (aromatischen) Gruppe wie denen der aliphatischen Reihe (Fettreihe) läßt sich in obiger Weise durch trockene Destillation mit Natronkalk allgemein der der betreffenden Säure zugrunde liegende Kohlenwasserstoff gewinnen.

Natronkalk ist ein inniges Gemenge von Natriumhydroxyd mit Calciumhydroxyd; der Zusatz von Calciumhydroxyd verhindert das Schmelzen des Natriumhydroxyds beim Erhitzen und vermindert dadurch dessen Angriff auf das Gefäßmaterial.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0132-0 DFG

Dikarbonsäuren.

Oxalsäure, $C_2O_4H_2$, $\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$ und **Oxalate,** $C_2O_4\overset{I}{M}_2$. 205

Oxalatjon C_2O_4''.

Die Oxalsäure kommt in einigen Pflanzen *natürlich* vor (im Sauerklee, „*Kleesäure*", in der Rhabarberwurzel); *technisch* erhält man sie durch Schmelzen von Sägespänen mit einem Kalium-Natriumhydroxydgemisch.

Als **Heilmittel** wird die Oxalsäure *nicht* benutzt; sie hat aber Bedeutung für die *Toxikologie*. In freiem Zustande in den Organismus eingeführt, wirkt sie ätzend; zugleich aber, ebenso wie ihre Salze, giftig auf Herz und Zentralnervensystem. Da freie Oxalsäure, *Kleesäure*, und das saure Kaliumoxalat C_2O_4HK, das „*Kleesalz*", technische und hauswirtschaftliche Verwendung finden, so ergeben sich, schon durch fahrlässige Verwechslung mit anderen Salzen, Gelegenheiten zur Vergiftung.

Die Oxalsäure hat weiter Bedeutung für die *Semiotik*. Die Oxalsäure ist, allerdings in geringfügiger Menge, ein normaler Bestandteil des Urins, und so findet sich, bei der großen Schwerlöslichkeit des Calciumoxalats (207), dieses Salz öfters kristallinisch in den Harnsedimenten. *Größere* Mengen Oxalsäure bzw. Calciumoxalat treten im Urin bei einzelnen Krankheiten auf (Oxalurie).

Versuchsmaterial: *Ammoniumoxalat*, $C_2O_4(NH_4)_2$. 206

1. Ein wenig *Ammoniumoxalat* werde in Wasser gelöst, die Lösung mit Essigsäure versetzt und ihr Chlorcalciumlösung hinzugefügt. Es fällt ein weißer, kristallinischer, *in Wasser und Essigsäure* unlöslicher Niederschlag von *Calciumoxalat*, C_2O_4Ca.

$$C_2O_4(NH_4)_2 + CaCl_2 = C_2O_4Ca + 2\,NH_4Cl.$$

2. Man führe die gleiche Reaktion aus, nur ersetze man das Chlorcalcium durch *Gipswasser* (Calciumsulfatlösung). Es entsteht der gleiche Niederschlag, nur, dem geringen Calciumgehalt des Gipswassers entsprechend, in entsprechend geringerer Menge. 207

Der Nachweis der Oxalsäure mit Gipswasser in essigsaurer Lösung ist *besonders charakteristisch*. *Keine andere Säure* vermag ein so unlösliches Kalksalz zu bilden, daß bei dem geringen Calciumgehalt des Gipswassers eine Ausscheidung eines solchen eintreten könnte.

3. Man löse in einem Becherglase einige Dezigramme kristallisierter Oxalsäure oder auch Ammoniumoxalat in etwa 50—100 cc Wasser, setze etwa 20 cc verdünnte Schwefel- 208

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0133-6 DFG

säure hinzu und erhitze. Zur heißen, auf ein weißes Blatt Papier gestellten Flüssigkeit gebe man *tropfenweise* unter Umrühren eine *verdünnte* Lösung von Kaliumpermanganat hinzu. Zuerst verschwindet jeder Tropfen und die Flüssigkeit wird jedesmal farblos, da das entstehende Manganoxydulsalz selbst fast farblos ist; erst nachdem die ganze Oxalsäure zersetzt ist, bewirkt ein weiterer Tropfen Permanganatlösung eine bleibende Rötung der Flüssigkeit.

$$2\,MnO_4K + 5\,C_2O_4H_2 + 3\,SO_4H_2 = 10\,CO_2 + 8\,H_2O + 2\,SO_4Mn + SO_4K_2.$$

$$2\,MnO_4' + 6\,H^{\cdot} + 5\,C_2O_4H_2 = 2\,Mn^{\cdot\cdot} + 8\,H_2O + 10\,CO_2.$$

Die Reaktion zwischen Oxalsäure und Permanganat ist von besonderer Bedeutung. Da sie *glatt* und *quantitativ* verläuft, sind auf diesen Vorgang eine Anzahl wichtiger quantitativer *oxydimetrischer Methoden* (siehe später bei *Maßanalyse*) gegründet worden.

209 **Oxysäuren.**

Manche Säuren führen neben der für Säuren charakteristischen Karboxylgruppe COOH noch eine oder mehrere mit dem Kohlenwasserstoffreste verbundene Hydroxylgruppen. Man bezeichnet sie als *Oxysäuren*.

a) Acyklische (aliphatische) Oxysäuren.

Gehört der Kohlenwasserstoffrest der Oxysäuren zu der *aliphatischen*, fetten Reihe, so erhalten sie, neben ihrem Säurecharakter, durch die mit dem Kohlenwasserstoffrest verbundenen *Hydroxylgruppen* zugleich die Eigenschaften eines *Alkohols*; man bezeichnet sie daher auch als *Alkoholsäuren*.

210 **Weinsäure,** $C_4H_6O_6$, $\begin{array}{l} CH \cdot OH \cdot COOH \\ | \\ CH \cdot OH \cdot COOH \end{array}$

Tartratjon $C_4H_4O_6''$.

Die Weinsäure ist, wie die Formel zeigt, eine *Dioxydikarbonsäure*. In der **Heilkunde** spielt die Weinsäure (Acidum tartaricum) eine bescheidene Rolle. Als „*Fruchtsäure*" dient sie, wie Citronensäure usw., als durststillendes und auch die Verdauung etwas förderndes Mittel. Ihr saures Kaliumsalz, der *Weinstein* (Kalium bitartaricum, Tartarus depuratus) wird ebenfalls *innerlich* angewendet.

Versuchsmaterial: *Natriumtartrat*, $C_4H_4O_6Na_2$.

211 1. Man erhitze einige Kristalle des Salzes auf dem Platinblech; die Substanz verkohlt unter Aufblähen und Verbreitung eines Geruchs nach verbrennendem Zucker.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0134-2 DFG

2. Man versetze eine Lösung des Salzes mit einer konzentrierten Lösung von *Kaliumacetat* und säure mit Essigsäure *gut* an. Es fällt ein weißer kristallinischer Niederschlag von *Kaliumbitartrat*, $C_4H_4O_6 \cdot KH$. 212

Umkehrung von Versuch 145.

3. Man versetze eine Lösung des Salzes mit *Chlorcalcium* und etwas Ammoniak im Überschuß. Es fällt weißes kristallinisches *Calciumtartrat*, welches man abfiltriere. 213

$$C_4H_4O_6Na_2 + CaCl_2 = C_4H_4O_6Ca + 2\,NaCl.$$

4. Ein wenig des Calciumtartrats wird in einem Reagierzylinder mit sehr wenig Ammoniak und etwas Wasser übergossen; dann setzt man ein *Stückchen festes Silbernitrat* hinzu und erhitzt *sehr langsam*, hoch über der Flamme. Um die Stelle herum, wo das Silbernitrat liegt, bildet sich ein *schöner Spiegel* von reduziertem *Silber*. 214

Weinsäure und Tartrate *verhindern* die Fällung von *Kupferhydroxyd*, auch von *Eisenhydroxyd* und anderen Körpern durch Ätzalkalien. (Vgl. 80. 97. 257.)

b) Karbocyklische (aromatische) Oxysäuren. 215

Ist in einer Oxysäure die Hydroxylgruppe anstatt an einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest an einen *cyklischen*, aromatischen, gebunden, so gewinnt die Säure durch die Hydroxylgruppe nicht gleichzeitig die Eigenschaften eines Alkohols, sondern die eines *Phenols* (siehe hierzu 236). Eine solche Säure bezeichnet man als eine *Phenolkarbonsäure* oder als *aromatische Oxysäure*.

Salizylsäure, $C_6H_4 \cdot OH \cdot COOH$.

Die Salizylsäure ist als Oxybenzoesäure der Benzoesäure in manchen Punkten ähnlich.

1. Beim Erhitzen im trockenen Reagierzylinder sublimiert sie wie jene. 216

2. Da sie ebenfalls in kaltem Wasser wenig löslich ist, ihre Alkalisalze sich aber in Wasser lösen, so wird sie, gerade wie Benzoesäure, aus den wässerigen Lösungen ihrer Alkalisalze durch Säure abgeschieden. Versuch analog wie (204; 3). 217

3. Löst man etwas Salizylsäure in Wasser (oder anch in Alkohol), so bringt ein Tropfen Eisenchlorid in dieser Lösung 218

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0135-7 DFG

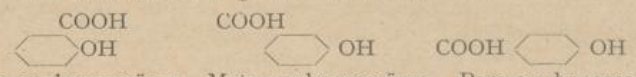
eine schöne *violette* Färbung hervor. (Reaktion auf das Phenolhydroxyl (240) in der Salizylsäure.)

219 4. Versetzt man eine Lösung von ein wenig Salizylsäure in einigen cc Methylalkohol mit dem halben Volum konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht beim Erwärmen der Mischung der angenehme Geruch nach *Salizylsäuremethylester*.

$$C_6H_4 \cdot OH \cdot COOH + CH_3 \cdot OH = C_6H_4 \cdot OH \cdot COOCH_3 + H_2O.$$

Das ätherische Öl der Gaultheria procumbens, einer nordamerikanischen Ericacee, besteht zu etwa 90% aus diesem Salicylsäuremethylester. Vor der durch Kolbe gemachten Entdeckung der Synthese der Salizylsäure aus Phenolnatrium und Kohlensäure diente das *Gaultheriaöl* (auch Wintergreenoil im Handel genannt) als Hauptmaterial zur Darstellung der Salizylsäure.

Die Salizylsäure enthält die Karboxylgruppe und das Phenolhydroxyl an zwei unmittelbar miteinander verbundenen Kohlenstoffatomen; die beiden charakteristischen Gruppen befinden sich also in *„benachbarter"*, in *„Orthostellung"*. Die Salizylsäure ist in neuerer Zeit ein *wichtiges Heilmittel* geworden; ihre beiden Isomeren, die Meta- und Parasäure, die gleichfalls bekannt sind,



Ortho-oxybenzoesäure Meta-oxybenzoesäure Para-oxybenzoesäure

haben sich dagegen medizinisch indifferent erwiesen.

Die physiologische Wirkung eines organischen Stoffes ist also, wie sich auch in anderen Fällen gezeigt hat, nicht nur durch das Vorhandensein gewisser Atome bzw. Atomgruppen bedingt, sie hängt vielmehr auch von deren Anordnung bzw. gegenseitigen Stellung in der Molekel ab.

Innerlich dient die *Salizylsäure* (Acidum salicylicum) sowie ihr *Natriumsalz* (Natrium salicylicum) gegen rheumatische Leiden, insbesondere den akuten Gelenkrheumatismus.

Zu gleichem Zwecke gebraucht man *Derivate* der Salizylsäure, den *Salizylsäurephenylester* $C_6H_4 \cdot OH \cdot COO \cdot C_6H_5$, das *Salol*; weiter die *Azetylsalizylsäure*, $C_6H_4(O \cdot COCH_3)COOH$, das Aspirin. Diesen beiden reihen sich noch eine größere Zahl anderer Verbindungen der Salizylsäure mit den verschiedensten Stoffen an, die gleichfalls als *innere* Mittel gegen Gelenkrheumatismus, Neuralgien usw. empfohlen werden.

Die freie Salizylsäure wirkt stark antiseptisch; man wendet sie daher auch *äußerlich* an gegen Hautleiden und zur Darstellung von Verbandmaterial. Ebenfalls *äußerlich*, zu Einreibungen gegen rheumatische Affektionen, benutzt man *Ester der Salizylsäure*, z. B. den Methyloxymethylsalizylsäureester, das Mesotan, und den Borneolsalizylsäureester, das Salit.

Als antibakterieller und gärungswidriger Stoff dient die freie Salizylsäure weiter zur *Konservierung von Nahrungsmitteln*.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0136-3 DFG

Säuren aus verschiedenen Gruppen.

Cyanwasserstoff, HCN,(HCy) und Cyanide $\overset{I}{M}CN,(\overset{I}{M}Cy)$. 220

Cyanjon CN′.

Das *einwertige* Radikal Cyan $-\overset{I}{C}\equiv N$ ist in mancher Beziehung analytisch den Halogenen sehr ähnlich. Im Gegensatz zu den Halogenwasserstoffsäuren ist jedoch der Cyanwasserstoff HCN nur eine *sehr schwache Säure*; die Verbindungen desselben, die Cyanide, werden daher, wenigstens die wasserlöslichen, durch jede Säure, sogar teilweise durch die Kohlensäure der Luft, zersetzt und es wird Cyanwasserstoff aus ihnen abgeschieden. *Große Giftigkeit sämtlicher Cyanide.*

In der **Heilkunde** verwendet man den freien *Cyanwasserstoff*, die „*Blausäure*", HCN, als *innerliches* Mittel in Form eines wässerig-weingeistigen Destillates von bitteren Mandeln, des *Bittermandelwassers* (Aqua amygdalarum amararum, mit 0,1% HCN). Neben Cyanwasserstoff enthält das Bittermandelwasser noch „*Bittermandelöl*", *Benzaldehyd*, $C_6H_5 \cdot COH$, zum Teil mit einander verbunden zu *Benzaldehydcyanhydrin*, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CN$.

Versuchsmaterial: *Kaliumcyanid* (*Cyankalium*), KCN.

1. Ein *wenig* Cyankalium werde in Wasser gelöst, die Flüssigkeit mit Salpetersäure schwach angesäuert und mit Silbernitratlösung versetzt. Es fällt ein weißer Niederschlag von AgCN; derselbe ist löslich in *Ammoniak*, in *Cyankaliumlösung* und in *konzentrierter* Salpetersäure. 221

$$KCN + NO_3Ag = AgCN + NO_3K.$$

2. Fügt man zu einer Lösung, die nur *sehr wenig* eines Cyanids enthält, einige Tropfen Ferrosulfat*lösung*, dann einige Tropfen Natronlauge, so entsteht zunächst ein Niederschlag von Ferrohydroxyd, $\overset{II}{Fe}(OH)_2$. Erwärmt man dann gelinde kurze Zeit, so bildet sich aus dem Cyan des Cyanids und dem Ferrohydroxyd die komplexe Gruppe *Ferrocyan*, vgl. 101. Setzt man der Mischung jetzt einen Tropfen *Eisenchlorid*lösung hinzu und soviel Salzsäure, daß das überschüssige Ferrohydroxyd aufgelöst und die breiige Mischung klar wird, so bleibt ein *blauer* Niederschlag von *Berlinerblau* zurück. 222

$$\alpha)\ \overset{II}{S}O_4Fe + 2\,NaOH = \overset{II}{Fe}(OH)_2 + SO_4Na_2$$

$$\beta)\ \overset{II}{Fe}(OH)_2 + 6\,KCy = \overset{II}{Fe}Cy_6K_4 + 2\,KOH$$

$$\gamma)\ 3\,\overset{II}{Fe}(CN)_6K_4 + 4\,\overset{III}{Fe}Cl_3 = \underbrace{\overset{II}{Fe}_3(CN)_{18}\overset{III}{Fe}_4}_{\text{Berlinerblau}} + 12\,KCl.$$

Sehr scharfe, für Cyan charakteristische Reaktion.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0137-9 DFG

223 3. Man übergieße ein *kleines Körnchen Kaliumcyanid* in einem Porzellanschälchen mit einigen Tropfen *gelben Ammonsulfids* und dampfe *auf dem Wasserbade* zur Trockene. Den Rückstand nimmt man mit einigen Tropfen Wasser auf, setzt zur Zerstörung etwa noch vorhandenen Ammonsulfids einen Tropfen Salzsäure hinzu und *einen* Tropfen einer verdünnten Ferrichloridlösung. Es entsteht eine *blutrote* Färbung von Eisenrhodanid (102). Der Übergang des CN′ in das Jon CNS′ erfolgt nach dem Schema

$$KCN + (NH_4)_2S_2 = (NH_4)_2S + CNSK$$
$$CN' + S_2'' = CNS' + S''.$$

Nachweis des Stickstoffs in organischen N-haltigen Körpern.

224 *Man kann die Reaktion auch benutzen, um in kohlenstoffhaltigen Körpern Stickstoff überhaupt, der ursprünglich nicht in Form von Cyan vorhanden ist, nachzuweisen.*

Man erhitze eine kleine Menge der Substanz, die man auf Stickstoffgehalt prüfen will, etwa *Harnsäure* (siehe 225), mit einem *kleinen* Stückchen *Natrium*metall in einem trockenen Reagierröhrchen über der Flamme, nachdem man die Mischung mit etwas trockener Soda *überschichtet* hat. Es erfolgt eine kleine Verpuffung und der *Stickstoff* der organischen Substanz ist in *Cyan umgewandelt.*

Man zieht dann die ganze Masse mit Wasser aus, setzt zur Lösung einige Tropfen Ferrosulfatlösung, erwärmt zur Bildung von *Ferrocyan* und verfährt überhaupt so wie in 222 angegeben. Hat man so Cyan nachgewiesen, so ist dadurch mittelbar dargetan, daß die ursprünglich angewandte Substanz Stickstoff enthalten hat.

---

225 **Harnsäure,** $C_5N_4H_4O_3$, $\begin{matrix} NH \cdot CO \\ CO \quad C \cdot NH \\ NH \cdot C \cdot NH \end{matrix}\Big\rangle CO$, *Trioxypurin*

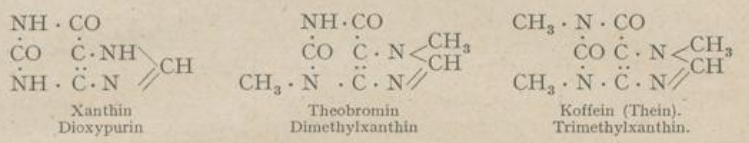
Die Harnsäure ist in freiem Zustande in Wasser sehr wenig löslich; bei gewöhnlicher Temperatur bedarf ein Gramm derselben etwa 80 Liter Wasser zur Lösung. Man kann die Harnsäure daher aus den Lösungen ihrer Salze, auch aus dem Harn, durch Zusatz von Salzsäure und Auskristallisierenlassen fast vollständig gewinnen.

226 Man übergieße *einige Körnchen* Harnsäure in einem Porzellanschälchen mit einigen Tropfen Salpetersäure und verdampfe auf

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0138-4 DFG

dem *Wasserbade* zur Trockne. Den gewöhnlich gelb bis rötlich gefärbten Rückstand betupfe man mit einer Spur Ammoniak: es entsteht eine schöne *purpurrote* Farbe. Setzt man dann Ätzlauge hinzu, so geht die rote Farbe in *violett* über.

Diese Reaktion beruht auf der Bildung von *Murexid*, dem Ammoniumsalz der Purpursäure. — Die Murexidreaktion ist eine Reaktion auf den der Harnsäure zugrunde liegenden *Purinkern* C_5N_4. Das *Purin* selbst, $C_5N_4H_4$, ist eine starke Base. — Die Reaktion tritt daher gleichfalls ein bei Derivaten der Harnsäure, d. h. bei anderen Körpern, die diesen *Kern gleichfalls* enthalten. Solche Körper sind z. B. das in der Leber und in Harn und Blut vorkommende *Xanthin*, das in den Kakaobohnen enthaltene *Theobromin* und das in Kaffee und Tee sich findende *Koffein* oder *Thein*.



Xanthin
Dioxypurin

Theobromin
Dimethylxanthin

Koffein (Thein).
Trimethylxanthin.

Gallusgerbsäure, Tannin, $C_{14}H_{10}O_9$. 227

Das *Tannin* (Acidum tannicum) aus den Eichengallen, eine chemisch nicht ganz einheitliche Substanz, dient in der **Heilkunde** besonders *äußerlich*, als adstringierendes Mittel, da sie wie alle Glieder der Gerbsäuregruppe mit dem Eiweiß der Schleimhäute, Wundflächen usw. unlösliche Verbindungen bildet.

Ebenso beruht in der *Technik* die Lederdarstellung mittels pflanzlicher Gerbstoffe auf der Bildung fester, unveränderlicher Verbindungen der Gerbsäure mit dem stickstoffhaltigen, eiweißähnlichen Knochen- und Bindegewebeleim, dem *Glutin* (Gelatine). Versuch 229.

1. Man löse eine Spur Tannin in Wasser und versetze mit Eisenchlorid: es entsteht eine *schwarzblaue* Färbung von *Ferritannat* (Tinte). 228

2. Man erhitze ein *kleines* Stückchen weiße Gelatine mit ziemlich viel Wasser bis zur klaren Lösung. Zur abgekühlten Flüssigkeit setze man eine verdünnte Lösung von Tannin in Wasser. Es entsteht ein großflockiger Niederschlag von *Leimtannat*, gerbsaurem Leim. 229

Außer der Gallusgerbsäure sind noch eine Reihe anderer Gerbsäuren bekannt, welche zum Teil abweichende Reaktionen zeigen. So fällen manche die Eisensalze nicht schwarzblau, sondern *grün*. Die chemischen Verhältnisse dieser Körper, insonderheit ihre gegenseitigen Beziehungen, sind noch wenig erforscht.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0139-3 DFG

Halogenderivate von Fettkohlenwasserstoffen bzw. ihren Abkömmlingen.

Jodoform, *Trijodmethan* CHJ_3.

Das Jodoform dient in der **Heilkunde** äußerlich zur Wundbehandlung als die Granulation anregendes und antiseptisches Mittel. Es spaltet in den Wunden langsam freies Jod ab, stellt also einen Vorrat von gebundenem Jod dar. Das freigewordene Jod wirkt desinfizierend.

230 Einige Tropfen Alkohol werden mit einigen Kubikzentimetern Wasser verdünnt. Hierzu gibt man etwas *starke Jod-Jodkaliumlösung* und dann soviel Natronlauge, daß die Mischung nur noch schwach gelb gefärbt ist. Erwärmt man dann *gelinde* so scheidet sich ein schwerer *gelber* Niederschlag, *Jodoform*, CHJ_3, ab.

Bei kleinen Mengen kann derselbe durch seine Kristallform, sechsseitige Tafeln oder sechsstrahlige Skelette, unter dem Mikroskop als Jodoform erkannt werden.

In der Weise, wie in 230 angegeben, wird auch im großen das Jodoform gewonnen. In neuerer Zeit zieht man allerdings vor, es durch Elektrolyse einer alkoholhaltigen Kaliumjodidlösung herzustellen. Das so gewonnene Jodoform ist sehr rein, dabei von viel schwächerem Geruch als das auf gewöhnlichem chemischem Wege erhaltene.

Der Vorgang 230 kann auch umgekehrt als Reaktion auf *Alkohol* benutzt werden; andere Körper, wie Aceton u. dgl., geben dieselbe jedoch ebenfalls.

Chloroform, Trichlormethan $CHCl_3$.

Das Chloroform wird analog dargestellt wie das Jodoform; durch Einwirkung von Chlor *in alkalischer Lösung* (in der chemischen Technik verwendet man *Chlorkalk*, siehe S. 94) auf verdünnten Alkohol oder auf Aceton.

Das Chloroform, eine farblose, flüchtige, süßlich riechende und schmeckende Flüssigkeit vom Siedepunkt 60—62°, der Dichte 1,485 bis 1,489, wird in der **Heilkunde** in größtem Umfange zu *Narkosen* benutzt, weiter auch *äußerlich* in Mischungen mit anderen Substanzen als schmerzstillendes Mittel.

In wässeriger Lösung (Chloroformwasser), dient es als Konservierungsmittel für Präparate usw.

231 1. Man schüttele einige cc Chloroform mit 20 cc Wasser kräftig durch und filtriere durch ein genäßtes Filter. Ist das Chloroform rein und nicht zersetzt (siehe unten), so reagiert das Filtrat neutral, es gibt mit *Silbernitrat* keine Trübung von AgCl.

232 2. Man bringe einige Gramme granuliertes Zinkmetall mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) zusammen und setze 1—2

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0140-5 DFG

Tropfen Kupfersulfatlösung hinzu. Zu dieser wasserstoffentwickelnden Mischung gebe man einige cc Chloroform. Nachdem die Wasserstoffentwicklung aufgehört hat, filtriere man durch ein genäßtes Filter: das Filtrat gibt jetzt mit Silbernitrat starke Fällung von AgCl.

Die Reaktionen 231 und 232 liefern einen guten Beleg dafür, daß unsere analytischen Reaktionen *nicht* Reaktionen auf das *Element überhaupt*, sondern auf das Element im *Jonenzustande* sind (vgl. 55, 56). Erst nachdem durch den naszierenden Wasserstoff das im $CHCl_3$ in *organischer Bindung* vorhandene Chlor in *Chlorjon* (HCl) übergeführt ist, tritt die Silberreaktion ein.

Bei unvorsichtiger Aufbewahrung bildet sich im Chloroform freies *Chlor*, *Salzsäure* und *Phosgen*, Chlorkohlenoxyd, $COCl_2$. *Hierdurch wird das Präparat unbrauchbar zu medizinischer Verwendung.* Ein kleiner Zusatz von *Alkohol* (1%) macht das Chloroform lange haltbar; der Alkohol bindet die Produkte der Zersetzung, indem er sie in unschädliche Chloräthylkörper überführt.

Chloralhydrat $CCl_3 \cdot CHO + H_2O$.

Das Chloralhydrat, durch Einwirkung von freiem Chlor auf absoluten Alkohol erhältlich, bildet farblose, in fast allen Lösungsmitteln leichtlösliche, stechend riechende Kristalle; chemisch ist es das Hydrat des Trichloraldehyds $Cl_3C-C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown H\end{smallmatrix}$, des Chlorals.

Der **Heilkunde** dient das Chloralhydrat *innerlich* als geschätztes Schlafmittel. Die **Zahnheilkunde** benutzt es *äußerlich* als schmerzbetäubende Einlage bei kariösen Zähnen.

1. Man erwärme vorsichtig etwa 3 g Chloralhydrat mit 2—3 cc *konzentrierter* Schwefelsäure in einem Reagierzylinder. Infolge der wasseranziehenden Kraft der Schwefelsäure bildet sich wasserfreies Chloral, $CCl_3 \cdot CHO$, das als trübe Schicht auf der schweren Schwefelsäure schwimmt. 233

2. Man erwärme gelinde einige Gramm Chloralhydrat mit Natronlauge. Die Flüssigkeit trübt sich von abgeschiedenem *Chloroform*, CCl_3H, das sich, leicht am Geruch kenntlich, allmählich als untere Schicht abscheidet. 234

$$CCl_3 \cdot CHO + NaOH = CHCl_3 + HCOONa.$$

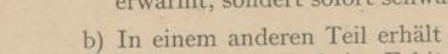
In der wässerigen oberen Schicht findet sich *Natriumformiat*, ameisensaures Natrium, HCOONa, gelöst.

3. Neutralisiert man die wässerige Schicht nach einigem Verdünnen und Abfiltrieren durch ein genäßtes Filter vorsichtig mit Salpetersäure, so gibt diese Flüssigkeit die charakteristischen *Reduktionserscheinungen* der *Ameisensäure* (vgl. 198, 199). 235

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0141-0 DFG

a) Ein Teil derselben mit Silbernitratlösung versetzt und erwärmt, sondert sofort schwarzes metallisches Silber ab.

b) In einem anderen Teil erhält man auf Zusatz von Merkurichloridlösung beim Erhitzen eine Abscheidung von weißem Merkurochlorid.



$$2\,HCOONa + 2\,HgCl_2 = 2\,HgCl + H_2O + CO + CO_2 + 2\,NaCl.$$

Phenole.

236 Tritt in einen *karbocyklischen* (aromatischen) *Kohlenwasserstoff* z. B. Benzol, eine *Hydroxylgruppe* oder deren mehrere ein, so entsteht nicht ein Alkohol, sondern ein *Phenol*.

Die Phenole entsprechen eigentlich den *tertiären Alkoholen* der aliphatischen Reihe (188), da sie die Gruppe $\equiv C \cdot OH$ enthalten. Aber durch die *negative* Natur des Benzolrestes, der Phenylgruppe C_6H_5 ändert sich der Charakter dieser Hydroxylverbindungen gegenüber den aliphatischen *Alkoholen* und nähert sich mehr dem der *Säuren* (Versuch 238). Daher der besondere Gruppenname „*Phenole*".

Die Phenole werden, analog wie die Alkohole, je nach der Zahl der mit dem Benzolkern unmittelbar verbundenen Hydroxyle als *ein-, zwei-, dreiwertige* usw. *Phenole* bezeichnet.

237 **Benzophenol, Phenol, (Karbolsäure)** $C_6H_5 \cdot OH$.

In der **Heilkunde** wird das Benzophenol seines schwachen Säurecharakters wegen als *Karbolsäure* (Acidum carbolicum) bezeichnet. Die Karbolsäure dient *äußerlich*, in wässeriger Lösung, als starkes *Antiseptikum*, wenn sie auch neuerdings durch andere, weniger giftige Mittel zum Teil verdrängt ist. Bei Hautkrankheiten wird sie *äußerlich* als Antiparasitikum benutzt.

Das in Versuch 241 dargestellte *Tribromphenol* findet unter dem Namen *Bromol* (Bromolum) als Antiseptikum bei der Wundbehandlung beschränkte Anwendung.

238 1. Man übergieße ein wenig Phenol mit Natronlauge; dasselbe löst sich klar auf und die Lösung enthält die *salzartige* Verbindung Phenolnatrium, $C_6H_5 \cdot ONa$.

Setzt man Säure zu dieser Lösung, so wird die Verbindung zerlegt und das Phenol scheidet sich milchig ab; auch schon durch Einleiten von CO_2 wird dem Phenolnatrium das Natrium entzogen.

239 2. Man löse Phenol durch Schütteln mit Wasser und filtriere durch ein genäßtes Filter vom Ungelösten ab.

Diese wässerige Lösung von Phenol versetze man in einzelnen Teilen:

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0142-6 DFG

a) mit einigen Tropfen Ferrichlorid. Es entsteht eine *blauviolette* Färbung, welche nach Zusatz von Salzsäure verschwindet. 240

Charakteristische Reaktion nicht gerade für Karbolsäure, sondern *allgemein* für die Gruppe der *Phenole* und *Phenolsäuren* (vgl. Versuch 218).

b) mit Bromwasser. Es findet *Substitution* von 3 H-Atomen durch 3 Bromatome statt und es fällt ein weißer flockiger Niederschlag von *Tribromphenol*, $C_6H_2Br_3 \cdot OH$ (vgl. 237), der als *praktisch unlöslich* in Wasser angesehen werden kann. 241

$$C_6H_5 \cdot OH + 3\,Br_2 = C_6H_2Br_3 \cdot OH + 3\,HBr.$$

Auf die letztere Reaktion gründet sich eine quantitative Methode zur Bestimmung des Phenolgehaltes offizineller Präparate (Karbolwasser, Verbandstoffe usw.). Man versetzt eine Bromlösung von *genau bekanntem Gehalt* an *Brom* mit der zu prüfenden Phenollösung so lange, bis alles Brom in Form von Tribromphenol niedergeschlagen ist. Aus der Menge Phenollösung, die hierzu verbraucht werden mußte, berechnet sich dann ihr Gehalt an Phenol.

Substanzen mit Beziehungen zum Ammoniak.

Harnstoff, $O{:}C\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$.

Der Harnstoff ist das Diamid der Kohlensäure. Durch Kochen mit Säuren oder Alkalien zerfällt er in Kohlendioxyd und Ammoniak.

$$CO(NH_2)_2 + H_2O = CO_2 + 2\,NH_3.$$

1. Man übergieße etwas Harnstoff mit klarem Barytwasser und koche; nach kurzer Zeit trübt sich die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Baryum*karbonat*, und Ammoniak ist durch den Geruch wahrnehmbar. 242

Die gleiche Spaltung in Kohlensäure und Ammoniak erleidet der Harnstoff des Urins, wenn der letztere einige Zeit an der Luft steht. Die Ursache dieser Zersetzung, die man als „*alkalische Harngärung*" bezeichnet, sind verschiedene Spaltpilze, besonders Micrococcus ureae Cohn. In dem Maße, wie Ammoniak und Kohlendioxyd sich bilden, ändert sich die Reaktion des Harns in eine alkalische um. Dadurch schlagen sich Sedimente nieder, die nur in alkalischen bzw. ammoniakalischen Flüssigkeiten entstehen können, z. B. Ammonmagnesiumphosphat, sog. *Tripelphosphat* (vgl. Versuch 142. 166).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0143-2 DFG

Bei dem immerhin langsamen Verlauf der alkalischen Gärung finden sich diese Niederschläge oft in sehr schön ausgebildeten mikroskopischen Kristallen vor.

243 Durch die zwei Amidreste, die sich in seiner Molekel vorfinden, besitzt der Harnstoff einen gewissen basischen Charakter und vereinigt sich mit Säuren zu salzartigen Verbindungen. Von diesen Verbindungen sind zwei, das Salz der Salpetersäure und der Oxalsäure, wegen ihrer Schwerlöslichkeit wichtig (s. auch S. 152).

2. Man versetze eine etwas konzentrierte Harnstofflösung zu einem Teil mit Salpetersäure, zu einem anderen Teile mit Oxalsäure und beobachte die kristallinischen Niederschläge.

244 3. Man versetze eine Lösung von Harnstoff mit einigen Tropfen einer Quecksilberoxydnitratlösung. Es fällt eine Verbindung von Harnstoff mit basischem Merkurinitrat als weißer Niederschlag:

$$2\,CO(NH_2)_2 \cdot \overset{II}{Hg}(NO_3)_2 \cdot 3\,\overset{II}{Hg}O.$$

Auf dieser Reaktion beruht eine von Liebig angegebene *quantitative Bestimmung des Harnstoffs*.

245 Harnstoff zersetzt sich mit salpetriger Säure zu Stickstoff, Kohlensäure und Wasser.

4. Man versetze etwa 1 g Harnstoff, in 50 cc Wasser gelöst, mit einigen Gramm *Kaliumnitrit*, säure mit etwa 20 cc verdünnter Schwefelsäure an und beobachte das besonders bei gelindem Erwärmen eintretende Entweichen des Gases.

$$CO(NH_2)_2 + 2\,NO_2H = CO_2 + 2\,N_2 + 3\,H_2O.$$

246 Beim Schmelzen verwandelt sich der Harnstoff unter Abgabe von Ammoniak in Biuret (Allophansäureamid):

$$2\,NH_2 \cdot CO \cdot NH_2 = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 + NH_3$$

und beim weiteren Schmelzen in Cyanursäure $C_3N_3O_3H_3$.

5. Man bringt eine Portion trockenen Harnstoffs in einen trockenen Reagierzylinder und erhitzt *gelinde*, bis die ganze Menge geschmolzen ist und sich *Ammoniak* durch den Geruch *deutlich wahrnehmen* läßt. Dann unterbricht man das Schmelzen (damit das gebildete Biuret nicht in Cyanursäure übergeht), laugt die Schmelze kalt mit wenig Wasser aus und filtriert.

Dem Filtrat setzt man etwas Natronlauge hinzu und tropfenweise *verdünnte* Kupfervitriollösung. Die Lösung färbt sich beim allmählichen Zusatz des Kupfersalzes zuerst *rosa*, dann *rot*, dann *violett*. Reaktion auf *Biuret*.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0144-7 DFG

Diese Rot- oder Violettfärbung alkalischer Lösungen mit Kupfersulfat (allgemein als „*Biuretreaktion*" bezeichnet) tritt übrigens bei zahlreichen Körpern ein. Insbesondere bei natürlichen Eiweißkörpern, aber auch bei vielen Abbauprodukten des Eiweißes, sowohl bei natürlichen, bei Leimsubstanzen usw., wie auch bei künstlichen.

Der Harnstoff ist ein wichtiges Produkt des Stoffwechsels und seine quantitative Bestimmung ist daher eine häufig zu erledigende Aufgabe des klinischen Laboratoriums.

Er selbst dient *nicht* als *Arzneimittel*, wohl aber ein zu ihm chemisch in Beziehung stehender Körper. Aus der Vereinigung von Harnstoff $CO\begin{smallmatrix}NH_2\\NH_2\end{smallmatrix}$ mit der zweibasischen *Malonsäure* $CH_2\begin{smallmatrix}COOH\\COOH\end{smallmatrix}$ erhält man unter Wasseraustritt den *Malonylharnstoff* $CO\left\langle\begin{smallmatrix}NH-CO\\NH-CO\end{smallmatrix}\right\rangle CH_2$. Durch zweifache Äthylierung des Malonylharnstoffs bildet sich der *Diäthylmalonylharnstoff*, $CO\left\langle\begin{smallmatrix}NH-CO\\NH-CO\end{smallmatrix}\right\rangle C\begin{smallmatrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{smallmatrix}$, der unter dem Namen Veronal als bewährtes Schlafmittel benutzt wird.

Anilin, *Phenylamin, Amidobenzol* $C_6H_5 \cdot NH_2$. 247

Das ölige, stark lichtbrechende, bei 184° siedende, in Wasser nur wenig lösliche Anilin ist eine *einsäurige*, allerdings *schwache Base*, ein *primäres Amin* (siehe unten).

1. Man mische einige cc Anilin mit 20 cc Wasser und setze Salzsäure hinzu. Das Anilin löst sich auf, indem sich sein Salz, das leichtlösliche Anilinchlorhydrat, $\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}\!\!>\!\begin{smallmatrix}H\\\cdot\\N\\\cdot\\Cl\end{smallmatrix}\cdot C_6H_5$ bildet. Zusatz von Natronlauge zu dieser Lösung scheidet wieder freies Anilin ab.
2. Man löse *einige* Tropfen Anilin in etwas Salzsäuse und verdünne stark mit Wasser. In diese Lösung *filtriere man hinein* eine Lösung von Chlorkalk (Anschütteln von etwas Chlorkalk mit Wasser zu einer Milch): es entsteht eine für Anilin charakteristische *purpurviolette* Färbung. 248
3. Erhitzt man wenige Tropfen Anilin mit verdünnter Schwefelsäure und läßt zu der heißen Flüssigkeit Kaliumdichromatlösung hinzutropfen, so entsteht eine grüne, *blaue*, bis schwarze Färbung. (Anilinschwarz.) 249

Gleichfalls für Anilin charakteristisch.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0145-3 DFG

250 4. Ein bis zwei Tropfen Anilin vermische man mit etwa 5 cc alkoholischer *Kalilauge* (etwa 1 g Kalihydrat wird in 5 cc Alkohol durch gelindes Erwärmen gelöst) und mit 3—5 Tropfen *Chloroform*, $CHCl_3$. Beim vorsichtigen Erwärmen läßt das Gemisch *sehr widerlich riechendes* Phenylkarbylamin, C_6H_5NC, entweichen.

$$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}:N\cdot C_6H_5 + CHCl_3 + 3KOH = C_6H_5 - N\equiv C + 3KCl + 3H_2O.$$

Die Reaktion ist nicht gerade für Anilin charakteristisch. Vielmehr tritt obiger, von *A. W. Hofmann* entdeckter, allgemein als „*Isonitril-*" oder „*Karbylaminreaktion*" bezeichneter Vorgang gleichmäßig bei *allen primären Aminen*, der *fetten wie der aromatischen* Reihe ein, d. h. bei allen Körpern, die sich vom Ammoniak durch Ersatz eines *einzigen* Wasserstoffatoms durch einen *Alkylrest* ableiten. Die Isonitrilreaktion ist also eine Reaktion auf *primäre Amine*.

Sind hingegen im Ammoniak zwei oder drei Wasserstoffatome durch Alkylreste vertreten, z. B. im Dimethylamin, $H\cdot N:(CH_3)_2$, oder Trimethylamin, $N(CH_3)_3$, d. h. liegt ein *sekundäres* oder *tertiäres* Amin vor, so versagt die Reaktion.

---

251 Das *Anilin* als solches wird in der Heilkunde nicht verwendet; es besitzt zwar in bemerkenswertem Grade die Eigenschaft, die Körpertemperatur herabzusetzen, aber es entfaltet zugleich giftige Nebenwirkungen. Trotzdem bildet das Anilin chemisch gewissermaßen die *Muttersubstanz* für eine Anzahl medizinisch verwertbarer Substanzen.

Die Erfahrung hat nämlich gezeigt, daß ein Ersatz des *Wasserstoffs* der im Anilin enthaltenen *Amidgruppe* durch *andere Gruppen* die *Giftigkeit* des Anilins *abschwächt*, ohne daß seine temperaturherabsetzende Kraft sich wesentlich änderte.

Die Einführung des in der Essigsäure $CH_3\cdot COOH$ enthaltenen *Acetylrestes*, CH_3CO, beispielsweise in die Molekel des Anilins, $C_6H_5\cdot NH_2$, führt zum *Acetanilid*, (Acetanilidum) $C_6H_5\cdot N^{H}_{COCH_3}$, das unter dem Namen Antifebrin als Fiebermittel usw. benutzt wird.

Ersetzt man weiter auch noch das *zweite Wasserstoffatom* der Amidgruppe im Antifebrin z. B. durch eine *Methylgruppe*, so hat man das *Acetmethylanilid*, $C_6H_5N^{CH_3}_{COCH_3}$, das als Arzneimittel den Namen Exalgin führt.

Substituiert man im Acetanilid, dem Antifebrin, *ein Wasserstoffatom des Benzolkerns* durch die Oxyäthylgruppe $-O\cdot C_2H_5$, so erhält man das *Oxyäthylacetanilid* $C_6H_4(OC_2H_5)\cdot N^{H}_{COCH_3}$, welches unter dem Namen Phenacetin als vorzügliches Mittel bei Fieberkrankheiten, Influenza, Neuralgien usw. häufig in Anwendung ist.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0146-9 DFG

An Stelle des in den als Beispiel herangezogenen Substanzen enthaltenen Acetylrestes sind natürlich *alle möglichen Säurereste* in die Molekel des Anilins einführbar; ebenso an Stelle des Methyls bzw. des Oxyäthyls *jedes andere Alkyl bzw. Oxyalkyl*. So bietet sich die Möglichkeit, zu einer großen Anzahl therapeutisch verwertbarer Substanzen zu gelangen und von dieser Möglichkeit ist reichlich Gebrauch gemacht worden. Auf die Anführung der einzelnen Präparate soll verzichtet werden; der gegebene Hinweis auf das ihnen zugrunde liegende Prinzip muß hier genügen.

Alkaloide.

Unter dem Namen „*Alkaloide*" oder „*Pflanzenalkaloide*" begreift man eine Gruppe von *stickstoffhaltigen* Körpern *basischen*, also *alkaliähnlichen* Charakters. Es sind die wirksamen Substanzen von zahlreichen Pflanzenstoffen, die seit langem als wichtige **Heilmittel** und **Gifte** in der **Medizin** bekannt waren. Chemisch angesehen stellen die Alkaloide häufig tertiäre Amine dar, manche sind sekundäre Amine (vgl. 250), manche auch Ammoniumbasen.

Der qualitative Nachweis der einzelnen Alkaloide bzw. die Unterscheidung zwischen ihnen ist *nicht immer leicht* und erfordert, ganz besonders zur Verwendung in *gerichtlichen Fällen, große Übung*.

Er gründet sich hauptsächlich auf Farbenreaktionen, die man meist durch oxydierende bzw. reduzierende Mittel hervor uft. Einige derartige, für mehrere wichtige Alkaloide charakteristisch , dabei *leicht* und *sicher* ausführbare Reaktionen folgen nachstehend, lediglich als Beispiele solcher Farbenreaktionen.

Chinin. $C_{20}H_{24}N_2O_2$.

Wichtigster Bestandteil der verschiedenen Arten von *Chinarinden*, in denen es im Gemisch mit einer Anzahl von „*Nebenalkaloiden*" vorkommt.

1. Salzsaures Chinin löst sich in Wasser, allenfalls unter Zusatz eines Tropfens Salzsäure, *farblos* auf. Setzt man dieser Lösung *Schwefelsäure* hinzu, so zeigt die Flüssigkeit eine blaue Fluoreszenz. 252

2. Man löse ein wenig Chininhydrochlorid in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser und versetze die Lösung mit starkem Chlorwasser. Tröpfelt man dann Ammoniak hinzu, so entsteht eine schön grüne Färbung. 253

Man kann diese Reaktion vorteilhaft auch folgendermaßen anstellen.

Einige Centigramm Chininsalz mischt man in einem trockenen Reagierzylinder mit der gleichen Menge (nicht mehr) festem *Kaliumchlorat*, ClO_3K, leicht und gibt zunächst 1 cc Wasser, dann

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0147-4 DFG

tropfenweise unter *Kühlung*, durch Einstellen des Zylinders in kaltes Wasser, 1 cc konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Die so entstandene gelbe Lösung gießt man nach kurzem Stehen *tropfenweise* in einen Zylinder, der etwa 20 cc 10 prozentiges Ammon enthält; am Boden des Zylinders beobachtet man die grüne Färbung.

Die bei dieser Reaktion entstehende grüne Substanz nennt man *Thalleiochin*; ihre Zusammensetzung ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt.

Strychnin. $C_{21}H_{22}N_2O_2$.

In den Samen von *Strychnos nux vomica* (den „Brechnüssen") und in den Samen von *Strychnos Ignatii* (den „Ignatiusbohnen") zusammen mit *Brucin* (siehe im folgenden) vorkommend.

254 Man löse ein Körnchen Strychnin in einem cc *konzentrierter Schwefelsäure*, gieße die entstandene farblose Flüssigkeit in ein flaches Porzellanschälchen und streue einige ganz kleine Kriställchen *Kaliumbichromat* ein: von jedem Kriställchen ziehen sich *violette*, später rot werdende und dann verblassende Farbstreifen durch die Säure.

Brucin. $C_{21}H_{20}(OCH_3)_2N_2O_2$.

255 Man löse einige Körnchen Brucin in 1 cc Wasser unter Zusatz von etwa 5 Tropfen Salpetersäure. Die entstandene rote Lösung wird erwärmt und, nachdem sie gelb geworden, mit etwa 10 cc Wasser verdünnt.

In dieser gelben Lösung rufen *Reduktionsmittel* sehr schöne rote bis *violette* Färbungen hervor. Als Reduktionsmittel können benutzt werden einige Tropfen Stannochloridlösung, $SnCl_2$, oder einige Körnchen Natriumthiosulfat, oder auch Schwefelwasserstoff bzw. Schwefelammonium.

256 **Codeïn** (Methylmorphin) $C_{17}H_{17}NO(OCH_3)OH$.

Neben dem wichtigen Morphin und zahlreichen „Nebenalkaloiden", z. B. Narkotin, Papaverin, Laudanin, Narcein, Thebain usw. im *Opium* vorkommend.

Einige Körnchen Codeïn werden in einigen Kubikzentimetern konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Die farblose oder höchstens schwach grünliche Lösung wird auf dem Wasserbade erwärmt und zu der heißen Lösung 1—2 Tropfen einer *sehr verdünnten* Ferrichloridlösung, $FeCl_2$, hinzugesetzt. Es entsteht sogleich oder allmählich, bei fortgesetztem Erwärmen auf dem Wasserbade, eine grünliche, violette, zuletzt *schön blaue* Färbung.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0148-0 DFG

Zuckerarten.

Von den in der Natur vorkommenden verbreitetsten Zuckerarten werden eine Anzahl, die der allgemeinen Formel $C_6H_{12}O_6$ entsprechen, als „*Hexosen*" bezeichnet. Chemisch sind diese Körper mehrwertige Alkohole, die aber in ihrer Molekel neben den alkoholischen Hydroxylgruppen entweder noch eine Aldehydgruppe $-C\overset{O}{H}$ oder eine Ketongruppe $=CO$ enthalten.

Eine solche Hexose ist also ein Aldehydalkohol $-CH(OH) \cdot C\overset{O}{H}$

oder ein Ketonalkohol $-CO-CH_2OH$.

Erscheinen zwei Molekeln einer Hexose unter Wasseraustritt zu einem neuen Körper vereinigt,

$$2\,C_6H_{12}O_6 = C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$$

so nennt man einen solchen Körper, der also gewissermaßen ein ätherartiges Anhydrid der Hexose darstellt, ein „*Disaccharid*" oder auch eine „*Biose*".

In analoger Weise bilden sich Triosen, Trisaccharide bzw. überhaupt „*Polysaccharide*".

Von den überaus zahlreichen Zuckerkörpern sollen als wichtigster Repräsentant der Gruppe der Hexosen der Traubenzucker, als der der Disaccharide der Rohrzucker hier behandelt werden.

Glukose (Traubenzucker, Dextrose, Harnzucker),

$$C_6H_{12}O_6. \quad CH_2OH \cdot [CHOH]_4 \cdot CHO.$$

Der Traubenzucker ist ein *Aldehyd*alkohol; er läßt sich daher leicht oxydieren, wobei er in eine Reihe einfacherer Körper, zumeist Säuren, wie Ameisensäure, Oxalsäure, Tartronsäure usw. zerfällt. Benutzt man als Oxydationsmittel Metallsalze, so bildet sich bei der Oxydation des Zuckers ein niederes Oxyd des Metalls oder das Metall selbst. Diese gelangen dann zur Ausscheidung und Wahrnehmung. Hierauf beruhen einige wichtige Reaktionen des Traubenzuckers oder Harnzuckers.

1. Man füge zu einer verdünnten Traubenzuckerlösung *Fehling-* 257
sche Lösung hinzu und erwärme gelinde. Es scheidet sich Kupferoxydul, Cu_2O, ab. Je nach den Konzentrationsverhältnissen und den zufälligen Versuchsbedingungen erhält man einen *hochgelben* bis *roten* Niederschlag.

Fehlingsche Lösung ist eine Lösung von Kupfervitriol in Wasser, der man etwa die vierfache Menge vom Kupfervitriol an Seignettesalz (Natriumkaliumtartrat) und dann einen Überschuß von Natronlauge zugesetzt hat. Die Fehlingsche Flüssigkeit muß eine *dunkelblaue klare* Lösung darstellen, welche *für sich erhitzt* sich *nicht ändern*, insonderheit *kein Kupferoxydul* abscheiden darf. Tut sie dies, was bei älterer Lösung zuweilen vorkommt, so ist dieselbe zu verwerfen und durch frischbereitete zu ersetzen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0149-9 DFG

Arbeitet man bei dieser Reaktion mit *gewogenen* oder *gemessenen* Mengen der Zucker- bzw. Fehlingschen Lösung, so läßt sich aus der Menge des reduzierten *Kupferoxyduls* die Menge des vorhanden gewesenen *Traubenzuckers quantitativ* bestimmen.

Zur Reaktion 257 ist noch zu bemerken, daß auch andere Körper die Fehling'sche Lösung reduzieren, z. B. Chloroform, Formaldehyd (192). Harn der, wie öfters geschieht, mit einer dieser Flüßigkeiten konserviert ist, läßt sich mit Fehling's Lösung *nicht auf Harnzucker* prüfen.

258 2. Man löse ein wenig *Wismutsubnitrat* in Natronlauge unter Zusatz von Seignettesalz, bis eine klare oder fast klare alkalische Flüssigkeit entstanden ist. Von dieser, gewöhnlich als „*Nylanders Reagenz*" bezeichneten Flüssigkeit setze man etwas zu einer verdünnten Traubenzuckerlösung und erhitze allmählich bis zum Kochen. Das bei der Oxydation des Traubenzuckers reduzierte metallische Wismut färbt die ganze Flüssigkeit schwarz.

259 Der Traubenzucker zeigt auch die Eigenschaft anderer Aldehyde, beim Erhitzen mit alkalischen Flüssigkeiten sich zu färben („Aldehydharz" zu bilden).

3. Man versetze eine verdünnte Traubenzuckerlösnng in einem Reagierzylinder mit Natronlauge und erhitze den oberen Teil der Lösung bis zum Sieden. Der erhitzte Teil färbt sich *dunkelgelb* bis *braun* (Mooresche Probe).

Rohrzucker, Rübenzucker, Saccharose, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Der Rohrzucker ist, wie seine Formel zeigt, ein Disaccharid; für sich allein reduziert er keine Metalle und färbt sich mit kochendem Alkali nicht braun.

Die Disaccharide zerfallen jedoch allgemein durch Einwirkung von Fermenten, Salzen, verdünnten Säuren usw. unter Aufnahme von Wasser in zwei Molekeln Hexose:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6.$$

Diesen Vorgang bezeichnet man als hydrolytische Spaltung oder kurz als „*Hydrolyse*" des Disaccharids. Mit der früher behandelten „*Hydrolyse der Salze*" (120) hat er nur das gemein, daß in beiden Fällen das Wasser an der Reaktion teilnimmt bzw. mit seinen Elementen in die neugebildeten Körper eintritt.

Die entsprechende Umwandlung läßt sich speziell beim Rohrzucker leicht durch Erhitzen seiner Lösung mit verdünnten Säuren erzielen; er zerfällt dabei in je eine Molekel *Glukose* und *Fruktose*. (auch Dextrose bez. Lävulose genannt).

Im Falle des Rohrzuckers bezeichnet man diese Hydrolyse meist als „*Inversion*" und das bei dem Vorgang entstehende Gemisch von

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0150-0 DFG

Glukose und Fruktose als „*Invertzucker*". Die Lösung des Rohrzuckers dreht nämlich die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts, nach dem Kochen mit Säuren jedoch nach links. Es wird also bei der Hydrolyse die Drehungsrichtung gleichzeitig *umgewendet*; daher der Name *Invertzucker*.

Dieser Invertzucker gibt dann natürlich die Reaktionen der Glukose.

Man erhitze eine verdünnte Rohrzuckerlösung, der man etwas 260
Salzsäure hinzugefügt hat, einige Minuten lang zum Sieden. Mit dieser, jetzt Invertzucker enthaltenden Flüssigkeit führe man die Versuche 257 und 258 aus.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0151-6 DFG