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.

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

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

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.

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

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.

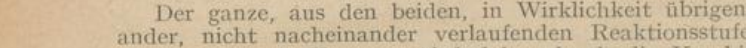
$$Fe + 2\,HCl = FeCl_2 + H_2$$
$$Zn + SO_4H_2 = SO_4Zn + H_2.$$

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.

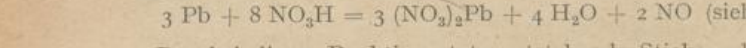
Allgemein geben bei solchen Oxydationen durch Salpetersäure 2 Molekel Salpetersäure 3 Atome Sauerstoff ab; die Salpetersäure wird bei diesem Vorgange selbst „*reduziert*", d. h. sie geht in ein niederes Oxyd des Stickstoffs, das Stickoxyd, NO, über.



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

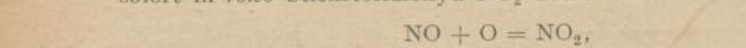
Der Vorgang der Lösung eines edlen Metalls, z. B. des Bleis, läßt sich daher *formal* in zwei Reaktionsstufen zerlegen:

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:

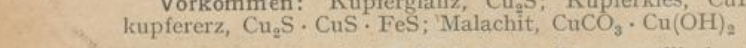


$$3\,PbO + 6\,NO_3H = 3\,(NO_3)_2Pb + 3\,H_2O \qquad (2)$$

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:

I CuOH Cuprohydroxyd gelb	I Cu_2O Cuprooxyd (Kupferoxydul) rot	I CuJ Cuprojodid (Kupferjodür) weiß	I CuCl Cuprochlorid (Kupferchlorür) weiß.

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 (Kupferoxyd)	Cuprisulfat (Kupfersulfat, Kupfervitriol)	Cuprichlorid (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.

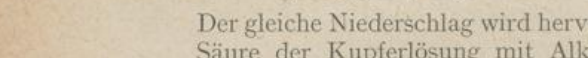
$$\alpha)\ (NO_3)_2Cu + 2\,NaOH = Cu(OH)_2 + 2\,NO_3Na$$
$$\beta)\ Cu(OH_2) = CuO + H_2O.$$

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).

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.

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

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

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 *Ätzammoniak* 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°), 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;

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

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

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

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

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.

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

Chlorammonium „Weißer Präzipitat"

Anwendung als Arzneimittel zum äußerlichen Gebrauch siehe oben.

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.

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.

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

$\overset{III}{Bi}(OH)_3$	$\overset{III}{Bi_2}O_3$	$\overset{III}{Bi}\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}$	$(NO_3)_3\overset{III}{Bi}$
Wismuthydroxyd	Wismutoxyd	Wismutoxychlorid (Bismuthylchlorid)	Wismutnitrat

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

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 $Sn\begin{smallmatrix}ONa\\ONa\end{smallmatrix}$ (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 $Sn\begin{smallmatrix}ONa\\ONa\end{smallmatrix}$ in das Natriumstannat $Sn\begin{smallmatrix}O\\ONa\\ONa\end{smallmatrix}$, 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.

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.)

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.

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*.

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:

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

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.

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, $\overset{I}{Cu}CN$, 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

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

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*.