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-*

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 schmutziggelb, 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.					

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).

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.

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.

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.	Kein Niederschlag: Bi.	Kupfer.
Man löst den Rückstand in basisch-weinsaurem Ammonium (17) und führt mit der filtrierten Lösung als Bestätigung die Reaktionen 16 und 18 aus.	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.	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.
Pb	**Bi**	**Cu**

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).

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.

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.

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.

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.

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 welchér 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-, $\overset{I}{Hg}$-, Pb-, $\overset{I}{Cu}$-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

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.

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.

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.