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.